



Nuno David Campaniço Gonçalves Gerim

Licenciado

Análise Comparativa de Metodologias de Avaliação de Locais Contaminados

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Geológica

Orientador: Doutora Maria da Graça Azevedo de Brito,
Prof. Auxiliar – FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor José António de Almeida – FCT/UNL
Vogais: Prof. Doutora Ana Rita Gonçalves Neves, Investigadora. Auxiliar –
Dep. Geociências/Univ. De Aveiro
Prof. Doutora Maria da Graça Azevedo de Brito, Prof. Auxiliar – FCT/UNL



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2012

Modelação Matemática em solos contaminados por Hidrocarbonetos, Análise de Risco e Plano de Remediação “Copyright”®

Nuno David Campaniço Gonçalves Gerim

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Esta dissertação resulta da motivação e interesse na consolidação de conceitos e metodologias aplicadas à geoestatística e à análise de risco, nomeadamente, no estudo de contaminação dos solos.

Ao Prof. José Almeida por ter aberto a porta para a realização deste Mestrado. E de uma forma geral, a todos os docentes com quem tive o privilégio de ser trabalhar, mostrando uma relação bastante agradável/proximidade com os alunos, motivando-os.

Ao longo do meu percurso académico, foram várias as pessoas com quem trabalhei, tanto na área da Geografia, tanto no Mestrado em Engenharia Geológica, isto para mencionar que foi um enorme prazer trabalhar com todas elas. Neste Mestrado, quero agradecer, em especial, aos colegas Gonçalo Almeida e Erik Ferreira por me darem apoio nesta área das ciências.

Quero agradecer aos meus pais pela compreensão que tiveram devido à falta de momentos que passamos juntos já que a minha vida de trabalhador-estudante não nos permitiu. Sempre quiseram o melhor para o meu futuro, e sempre me incentivaram a ter um bom currículo académico, espero não desiludir a eles e sobretudo a mim.

Também quero prestar agradecimentos a todos os meus colegas de trabalho, nomeadamente, Elda Arraiolos, João Faustino, Marita Lopes, Vera Garcia e todos os outros que por aqui passaram porque mudaram bastantes vezes os seus horários, alterando a sua vida pessoal.

Um especial agradecimento e carinho à minha companheira, Carina, por todas as minhas inseguranças, stresses, e pela compreensão nos momentos em que nem sempre podemos estar juntos para que conseguisse passar mais esta etapa na minha vida.

Por último, agradecer a mim mesmo por demonstrar que tudo se consegue com esforço, é preciso ter muita força de vontade e não desistir nos momentos em que tudo parece que não funciona.

Resumo

Dada a falta de uniformidade na regulamentação existente nos países da união europeia para a avaliação de locais contaminados, optou-se neste trabalho por apresentar, para o mesmo caso de estudo, duas das metodologias mais utilizadas, com vista a aferir os custos decorrentes da sua adopção:

- Avaliação do risco para a saúde e o ecossistema;
- Avaliação com base nos limiares de referência.

O local de estudo utilizado para a aplicação das duas abordagens, corresponde a um antigo parque de combustíveis desactivado, que se encontra presentemente para requalificação ambiental, situado na planície aluvionar da margem direita do rio Tejo. Durante o seu período de actividade armazenou produtos derivados do petróleo (gasolinas e gasóleo). Para a caracterização do local foram recolhidas 96 amostras de solo, correspondentes a três horizontes. As amostras foram analisadas nas seguintes cadeias de hidrocarbonetos aromáticos: C8-C10; C10-C12; C12-C16; C16-C21 e C21-C35, (correspondentes às fracções F1, F2, F3 e F4 dos hidrocarbonetos).

Para a caracterização das áreas contaminadas foram utilizados modelos matemáticos da geoestatística, tendo por base o formalismo da krigagem da indicatriz.

Do estudo realizado apresentam-se as seguintes considerações:

- a utilização dos *limiares de referência* como factor de decisão em planos de remediação, sendo uma abordagem simplista, que sobrestima o volume de materiais a tratar;
- a utilização da abordagem pelos *limiares de referência* deverá ser utilizada em estudos de avaliação preliminar do estado de contaminação de locais e não como ferramenta de avaliação para acções de remediação;
- a utilização de modelos de *avaliação do risco* permitem a redução de custos efectivos para a requalificação ambiental de um local contaminado na medida em que o meio, embora contaminado, pode não apresentar risco para a saúde, face ao uso do local.

Os custos operacionais de remediação estimados com base numa avaliação do risco, resultaram numa redução de 6,47%, comparativamente com a abordagem de avaliação pelos limiares de referência, para os cenários de remediação seleccionados.

Palavras-chave: contaminação de solos, avaliação de risco, krigagem da indicatriz, hidrocarbonetos, remediação de locais contaminados.

Abstract

Given the lack of uniformity in regulations in the countries of the European Union for the assessment of contaminated sites, in this present work, for the same case study, two of the more common methodologies in order to assess the costs of its adoption:

- Assessment of the risk to health and the ecosystem
- Evaluation based on the reference thresholds

The study site used for the implementation of the two approaches, corresponding to an old park off fuel, which is currently for environmental restoration, situated in the floodplain of the right bank of the Tejo river. During his period of activity stored petroleum products (petrol and diesel). To characterize the location were collected about 96 soil samples corresponding to three horizons. Samples were analyzed in the following aromatic hydrocarbon chains: C8-C10, C10-C12, C12-C16, C16-C21 and C21-C35, (corresponding to fractions F1, F2, F3 and F4 of hydrocarbons).

For the characterization of contaminated areas were used mathematical models of geostatistics, based on the formalism of kriging indicatrix.

The study shows the following considerations:

- the use of reference thresholds as deciding factor in remediation plans is a simplistic approach that overestimates the volume of material to be treated;
- the use of the approach by reference thresholds should be used in preliminary studies to assess the state of contamination of sites and not as an evaluation tool for remedial action;
- the use of models for assessing the risk allow reduced costs for the actual environmental requalification of a contaminated site insofar as the medium, although contaminated, it may not pose a risk to health, due to the use site.

The estimated operating costs of remediation based on risk assessment, resulted in a reduction of about 6,47% compared with the assessment approach by reference thresholds for the selected remediation scenarios.

Keywords: soil contamination, risk assessment, kriging of indicatrix, hydrocarbon remediation of contaminated sites.

Índice de Matéria

Agradecimentos.....	II
Resumo.....	IV
Abstract.....	VI
1. Introdução.....	1
1.1. Organização da dissertação	2
1.2. Objectivos.....	2
1.3. Problemática da contaminação dos solos	3
1.4. Estratégias de protecção à contaminação de solos na Europa e em Portugal... 7	
2. Fundamentos teóricos	19
2.1. Petróleo e derivados.....	19
2.1.1. Gasolina.....	21
2.1.2. Produtos de destilação média	22
2.1.3. Óleos pesados e lubrificantes	23
2.1.4. Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos	23
2.1.5. Toxicologia.....	26
2.1.6. Comportamento dos hidrocarbonetos na subsuperfície.....	30
2.2. Modelação Matemática.....	40
2.2.1. A importância da geoestatística no estudo da contaminação dos solos....	40
2.2.2. Variografia e ajuste de modelos teóricos.....	42
2.2.3. Estimacão Geoestatística	45
2.2.4. Krigagem Normal ou Estimacão Linear.....	46
2.2.5. Formalismo e Krigagem da Indicatriz	47
2.3. Avaliacão da contaminação e análise de risco.....	48
2.3.1. Modelo conceptual	48
2.3.2. Avaliacão de Risco	50
3. Metodologia.....	67
4. Caso de Estudo	71
4.1. Caracterizacão do local.....	71
4.1.1. Tipo de actividade industrial	71
4.1.2. Enquadramento Geológico e Hidrogeológico	71
4.1.3. Trabalhos de investigacão in situ /Recolha de informacão	73
4.2. Avaliacão dos solos contaminados para remediacão.....	74
4.2.1. Tratamento e análise estatística dos dados	74
4.2.2. Estudo do comportamento espacial das variáveis: Variografia da indicatriz	92
4.2.3. Estimacão da tendência das plumas de contaminação – Krigagem Normal	Teores 95
4.2.4. Abordagem 1 - Avaliacão dos solos contaminados acima de valores de	referência
4.2.5. Abordagem 2 – Avaliacão de solos com risco para a saúde humana.....	108
4.3. Projecto de remediacão dos solos contaminados para a área de estudo	120
4.3.1. Projecto de escavacão e remocão para deposicão em aterro.	121
5. Conclusões.....	123
Tecnologias de Remediacão de solos contaminados com Hidrocarbonetos	134
Tecnologias in-situ para tratamento de solos contaminados	135
Tecnologias ex-situ para tratamento de solos contaminados.....	164

Índice de figuras

Figura 1.1 - Abordagem à gestão da contaminação	8
Figura 1.2 - Relação entre taxas de remediação, taxas de regulamentação e número de locais potencialmente contaminados	10
Figura 1.3 - Locais <i>Potencialmente Contaminados</i> vs. <i>Locais Contaminados</i> na UE ...	12
Figura 1.4 - Evolução volume de negócio de remediação.....	13
Figura 1.5 - Mercado de descontaminação de solos. Análise do dinamismo do mercado de remediação	13
Figura 1.6 - Actividades responsáveis pela contaminação dos solos na Europa.....	14
Figura 1.7 - Contaminantes presentes no solo na Europa	15
Figura 1.8 - Distribuição Geográfica dos estabelecimentos Seveso II, em 31 de Dezembro 2006	15
Figura 2.1 - Propriedades físicas de derivados do petróleo.....	21
Figura 2.2 - Representação das fases de hidrocarbonetos no solo.....	31
Figura 2.3 - Propagação de hidrocarbonetos devido às oscilações do nível freático	32
Figura 2.4 - Fases de contaminação para LNAPLs	33
Figura 2.5 - Efeitos da oscilação do nível freático na distribuição de LNAPL.....	34
Figura 2.6 - Transporte de contaminantes nos poros dos solos com diminuição das concentrações ao longo da trajectória de fluxo	39
Figura 2.7 - Cenário Hipotético de Contaminação	49
Figura 2.8 - Fluxograma das etapas da avaliação risco	53
Figura 2.9 - Ingestão e/ou contacto dérmico a partir do solo	56
Figura 3.1 – Diagrama geral da metodologia	69
Figura 4.1 - Níveis para o caso de estudo.....	75
Figura 4.2 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F1 no nível A.....	77
Figura 4.3 - Teores para F1 das 46 amostras recolhidas no nível A.....	78
Figura 4.4 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F2 no nível A.....	78
Figura 4.5 - Teores para F2 das 46 amostras recolhidas no nível A.....	79
Figura 4.6 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F3 no nível A.....	79
Figura 4.7 - Teores para F3 das 46 amostras recolhidas no nível A.....	80
Figura 4.8 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F4 no nível A.....	81
Figura 4.9 - Teores para F4 das 46 amostras recolhidas no nível A.....	81
Figura 4.10 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F1 no nível B.....	82
Figura 4.11 - Teores para F1 das 40 amostras recolhidas no nível B.....	83
Figura 4.12 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F2 no nível B.....	83
Figura 4.13 - Teores para F2 das 40 amostras recolhidas no nível B.....	84
Figura 4.14 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F3 no nível B.....	84
Figura 4.15 - Teores para F3 das 40 amostras recolhidas no nível B.....	85
Figura 4.16 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F4 no nível B.....	86
Figura 4.17 - Teores para F4 das 40 amostras recolhidas no nível B.....	87
Figura 4.18 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F1 no nível C.....	87
Figura 4.19 - Teores para F1 das 10 amostras recolhidas no nível C.....	88
Figura 4.20 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F2 no nível C.....	89
Figura 4.21 - Teores para F2 das 10 amostras recolhidas no nível C.....	89
Figura 4.22 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F3 no nível C.....	90
Figura 4.23 - Teores para F3 das 10 amostras recolhidas no nível C.....	91
Figura 4.24 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F4 no nível C.....	91
Figura 4.25 - Teores para F4 das 10 amostras recolhidas no nível C.....	92

Índice de tabelas

Tabela 1.1– Contexto geral regulamentar de cada país da União Europeia	9
Tabela 1.2 – Número de locais contaminados e potencialmente contaminados	11
Tabela 2.1 - Fracções de hidrocarbonetos com risco para a saúde humana	26
Tabela 2.2 - Vias de exposição típicas para uso de solo residencial e industrial	27
Tabela 2.3 - Valores de referência dos constituintes de TPH e efeitos sobre a saúde....	28
Tabela 2.4 - Movimento e destino dos compostos orgânicos no ambiente	36
Tabela 2.5 - Parâmetros para o cálculo do risco cancerígeno e risco não cancerígeno..	51
Tabela 2.6 - Classificação dos contaminantes	61
Tabela 4.1 - Divisão das cadeias de hidrocarbonetos	74
Tabela 4.2 - Amostras por nível para o caso de estudo	75
Tabela 4.3 – Estatísticos Básicos para F1, F2, F3 e F4 por níveis e respectivos valores de referência	76
Tabela 4.4 - Resumo informação variograma para a variável F1	93
Tabela 4.5 - Resumo informação variograma para a variável F2.....	94
Tabela 4.6 - Resumo informação variograma para a variável F3.....	94
Tabela 4.7 - Resumo informação variograma para a variável F4.....	95
Tabela 4.8 - Síntese das áreas e volumes dos solos contaminados.....	108
Tabela 4.9 - Síntese das áreas e volumes dos solos com perigosidade (<i>HQ</i>).....	115
Tabela 4.10 - Síntese das áreas e volumes dos solos com risco cancerígeno (RC).....	119
Tabela 4.11 - Resumo concentrações máximas e SSTL calculados.....	120
Tabela 4.12 - Custos indicativos para as tecnologias de remediação seleccionadas	121
Tabela 4.13 - Custos de escavação, remoção e colocação em aterros de solos contaminados, solos com perigosidade e solos com risco.....	122

Lista de abreviaturas

AFCEETTD – Air Force Center for Environment Excellence Technology Transfer Division

ANM – Atenuação Natural Monitorizada

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

AREL – Avaliação de Risco Específica para o Local

ASTDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry

BTEX – Conjunto de hidrocarbonetos: benzeno, tolueno, etil-benzeno e os xilenos

CADD – Chronic average daily dose

CARACAS – Concerted Action on Risk Assessment for Contaminated Sites

CCE – Comunicação da Comissão ao Conselho do Parlamento Europeu

CDFs – Confined disposal facilities

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CLARINET – Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies in Europe

COSV's – compostos orgânicos semi-voláteis

COV's – compostos orgânicos voláteis

CSFs – Cancerigen Slope Factor ou Factor de Declive Cancerígeno

DNAPL – Dense non-aqueous phase liquid

EDM – Empresa de Desenvolvimento Mineiro

EEA – European Environmet Agency

F1 – Hidrocarboneto com 6 a 10 átomos de carbono

F2 – Hidrocarboneto com 10 a 16 átomos de carbono

F3 – Hidrocarboneto com 16 a 34 átomos de carbono

F4 – Hidrocarboneto com 34 a 40 átomos de carbono

FRTR – Federal Remediation Technologies Roundtable

GPL – Gás de Petróleo Liquefeito

INA – Instituto Nacional de Administração

IRIS – Integrated Risk Information System

KI – Krigagem da Indicatriz

KN – Krigagem Normal

K_{oc} – Coeficiente de partição orgânica

LADD – Lifetime average daily dose

LNAPL – Light Nonaqueous Phase Liquid

LOAEL – Lowest Observed Adverse Effect Level

MEE – Ontario Ministry of Environment and Energy

MTBE – Methyl tertiary-butyl ether
MTD – Melhores tecnologias disponíveis
NAPL – Non-Aqueous Phase Liquids
NOAEL – Non Observed Adverse Effect Level
NRC – Research National Council
PAH – Polycyclic aromatic hydrocarbons
POVT – Programa de Ordenamento e Valorização do Território
PVC – policloreto de vinil
QREN – Quadro de Referência Estratégico Nacional
RBCA – Risk Based Corrective Action
RC – Risco cancerígeno
RfD – Reference Dose ou Dose de Referência
SF – Slope factor
SSCL – Soil Screening Clean-up Levels
TPH – Total Petroleum Hydrocarbon
UE – União Europeia
USEPA – United States Environmental Protection Agency

1. Introdução

A escolha deste tema tem como objectivo a aplicação de conteúdos, apreendidos no decorrer do Mestrado em Engenharia Geológica, nomeadamente no que respeita à avaliação de terrenos contaminados através da aplicação de modelos matemáticos da geoestatística e de modelos de análise de risco para a saúde.

Tem sido crescente a preocupação relativamente à presença de contaminantes no solo, devido aos impactos negativos que estes trazem para a saúde humana e para o ambiente. Grande parte das situações de degradação ambiental levam à alteração das funções vitais do solo devido à presença de produtos tóxicos no meio que, por sua vez, se reflecte na qualidade das águas dos aquíferos, na instabilização de terrenos e em outros modos de degradação do meio e da qualidade de vida.

A aplicação de modelos matemáticas da geoestatística numa tentativa de uniformização e sistematização de procedimentos para a avaliação de terrenos contaminados e consequente avaliação do risco para a saúde humana vulgarizou-se nas décadas de 80 e 90, mas só mais recentemente têm sido aplicadas de forma vulgarizada na avaliação da qualidade ambiental dos solos e das águas subterrâneas (Soares, 2000; Brito, G., 2005).

Actualmente, a nível europeu, não existe ainda consenso quanto à adopção de uma metodologia europeia para a avaliação de terrenos contaminados, sendo que apenas 60% dos países utilizam uma abordagem com base na avaliação quantitativa do risco para a saúde humana e os restantes baseiam-se apenas em valores guia ou de referência, previamente definidos.

Neste estudo pretende-se comparar os resultados da estimação geoestatística de solos contaminados com base em valores de referência predefinidos com uma avaliação realizada com base nos valores de risco para a saúde humana.

Foram utilizados dados de amostras de solos contaminados por hidrocarbonetos, de uma área industrial enquadrada **no projecto “CRUDE – Desenvolvimento de novas estratégias de amostragem, análise e modelação para caracterização da contaminação dos solos e águas subterrâneas por contaminantes orgânicos”, financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia PTDC/CTE-GEX/72959/2006.”**

1.1. Organização da dissertação

Este trabalho é constituído por 5 partes, sendo que na primeira efectua-se a introdução à temática em análise, nomeadamente a contaminação dos solos.

Na segunda parte (capítulo 2) efectua-se uma abordagem aos vários constituintes do petróleo, a forma como estes interagem com o meio (solo), e as medidas de remediação para tratamento dos solos contaminados, dá-se a conhecer todos os fundamentos teóricos da modelação matemática, avaliação e análise de risco, para a compreensão do estudo.

Em terceiro é dada a conhecer a metodologia adoptada para o estudo em causa.

Na quarta parte efectua-se a caracterização do local; avaliação dos solos contaminados para remediação e apresenta-se o projecto de remediação dos solos contaminados para a área de estudo.

Na quinta parte são apresentadas as conclusões.

1.2. Objectivos

O objectivo da dissertação é a apresentação das vantagens de utilização de modelos de análise de risco na avaliação de locais contaminados comparativamente a uma abordagem com base em limiares de referência, com vista à requalificação ambiental do local. Neste contexto, são utilizadas duas abordagens distintas, frequentemente utilizadas na avaliação de locais contaminados: (i) por um lado, uma abordagem que visa a quantificação da contaminação dos terrenos, tendo por base apenas os valores de referência a adoptar; (ii) por outro lado, uma abordagem que inclui a análise de risco para a saúde humana dos terrenos contaminados, que considera o risco efectivo que esses terrenos contaminados apresentam para a saúde humana face ao uso potencial do local, frequência e exposição de um ser humano ao meio afectado. Com base no zonamento das áreas que apresentam risco e ou perigosidade para a saúde, é feita a avaliação dos custos inerentes à remediação do local para níveis de risco aceitáveis para o uso definido. Os cenários de remediação apresentados para níveis de risco aceitáveis são por fim comparados com o cenário de referência, ou seja, caso se procedesse à remediação dos solos contaminados acima dos limiares de referência.

1.3. Problemática da contaminação dos solos

Nos dias de hoje a contaminação dos solos é uma questão de elevada importância não só para o ser humano mas também para o ambiente. À semelhança do resto do mundo, em Portugal, a contaminação do solo tem que ser tratada como questão prioritária (Horta e Soares, 2010). Na Directiva de 2004/35/CE, de 21 de Abril de 2004, que se refere aos termos de responsabilidade ambiental, foi criado o princípio do “*poluidor-pagador*”, para evitar ou minimizar danos ambientais, onde se inclui a contaminação do solo. Portugal, à semelhança de outros estados membros, deveria ter publicado, até 2007, um diploma referente a esta directiva. Estas políticas têm origem nos anos 80, que devido à expansão demográfica e a constante ocupação do solo levou a que o problema dos solos contaminados fosse visto na perspectiva de um sistema integrado fonte/meio biofísico/meio antrópico, promovendo acções de intervenção ambiental adequadas ao desenvolvimento futuro do espaço.

Solo, em geologia, trata-se da ocorrência natural de terrenos brandos ou moles que cobrem um estrato rochoso e que resulta de desintegração e decomposição química e/ou física da rocha-mãe, podendo ou não conter matéria orgânica (Costa, 2007 *in* Bragança, 2010). De uma forma geral, o solo é um sistema complexo, vivo e dinâmico, que constitui uma interface entre a litosfera, atmosfera e a hidrosfera. Sendo um corpo tridimensional, é constituído por uma fracção sólida, rica em matéria mineral. No entanto é a matéria orgânica que desempenha um papel importante quer seja com a água, quer seja com o ar e organismos vivos. A formação de solo é um processo muito lento, sendo considerado um recurso não renovável, à escala humana (Silva, 2008).

Funções do solo:

- Produção alimentar e de outra biomassa, designadamente agricultura e silvicultura;
- Armazenagem, filtragem e transformação de nutrientes, substâncias e águas, e reconstituição das massas de águas subterrâneas;
- Base para a vida e a biodiversidade, nomeadamente em termos de habitats, espécies e gene;
- Ambiente físico e cultural para a humanidade para o homem e as actividades humanas;
- Fonte de matérias-primas;
- Reservatório de carbono;
- Conservação do património geológico, geomorfológico e arqueológico.

Ameaças à qualidade do solo:

- A erosão;

- A diminuição do teor em matéria orgânica;
- A contaminação local e difusa;
- A impermeabilização (causada pela construção de habitações, estradas e outras infra-estruturas);
- A compactação (causada por uma pressão mecânica devida a máquinas pesadas, sobrepastoreio, actividades desportivas);
- A diminuição da biodiversidade;
- A salinização (acumulação excessiva de sais solúveis de sódio, magnésio e cálcio);
- Deslizamentos de terras;
- Acidificação.

É importante fazer a distinção entre contaminação de solo local, que resulta de actividades industriais intensivas ou de eliminação de resíduos e contaminação difusa do solo que abrange grandes áreas (EEA, 2012).

Existem algumas evidências no progresso da remediação de sítios contaminados, embora a taxa seja lenta. Segundo últimos dados, foram estimados 3,5 milhões de locais potencialmente contaminados na União Europeia, em que cerca de 500.000 desses locais existe confirmação de contaminação estando a necessitar de medidas de remediação, sendo que cerca de 80 000 sítios contaminados têm sido alvo de medidas de remediação, enquanto muitas indústrias têm tentado alterar os processos de produção para diminuir os desperdícios. A maioria dos países, agora, têm legislação para controlar os desperdícios industriais e prevenir acidentes. Assim, deve-se limitar a introdução de poluentes para o ambiente (EEA, 2012; Perez, 2012).

Os custos da degradação do solo, são difíceis de contabilizar exactamente. A degradação do solo tem influências económicas no ambiente e na sociedade. Os custos de degradação dependem do processo, a sua extensão espacial e intensidade, das características naturais do local e das características sócio-económicas das áreas envolventes. No entanto, esses factores estão associados a casos de estudo a nível local, o cálculo para toda a extensão do continente Europeu é impedido pelo facto de que tantos dados ou informação não se encontram disponíveis ou não são comparáveis. O documento *“Impact Assessment of the Soil Thematic Strategy”* estima que os custos para a contaminação do solo sejam de 2.4 a 17.3 mil milhões/ano (baseados apenas num caso de estudo francês) (EEA, 2012).

A contaminação de solo ocorre quando este apresenta adições de compostos que modificam e alteram as características naturais do mesmo, colocando em risco tanto a saúde pública como o ecossistema.

A elevada taxa de imprudência, no que diz respeito a características ambientais, que se verificou no passado, é altamente “paga” nos dias de hoje. A falta de políticas ambientais

sustentáveis traduz-se em graves problemas ambientais, tanto para os ecossistemas como para a saúde pública. Dado o elevado desenvolvimento sócio-económico e físico-urbanístico e a problemática ambiental actual é imperativo a remediação e reabilitação de áreas não aptas para esse desenvolvimento devido a problemas de contaminação de solos e de águas tanto superficiais como subterrâneas (Bragança, 2010).

Considera-se solo contaminado quando as características naturais se encontram modificadas devido à adição de compostos químicos, limitando o seu uso e provocando a qualidade das águas, constituindo um risco para o ser humano e/ou ambiente. O solo é um recurso natural com elevado valor económico, não renovável à escala humana, cuja contaminação leva a uma desvalorização económica. Surge uma crescente necessidade de promover a reutilização de solos contaminados (“*brownfields*”) em vez do uso sistemático de “*greenfields*”, necessita de uma standardização de procedimentos para sítios contaminados (Brito, 2005). Pode-se considerar, então, que o solo contaminado trata-se do local onde existe ocorrência de concentrações de substâncias químicas que excedem os valores de referência apresentados em normas publicadas por alguns países. Em Portugal, as normas com uso mais frequente são as de Ontário, que se encontram no “*Guidelines for use at contaminated sites in Ontário*” (OMEE, 2011), segundo a Agência Portuguesa do Ambiente (APA).

Por enquanto a nível nacional, ainda não existe qualquer legislação específica para uma avaliação e remediação de solos contaminados, deixando a cargo de cada sector industrial a metodologia e a remediação a aplicar nos solos contaminados (Silva, 2008).

As actividades ligadas à indústria petrolífera, como por exemplo a armazenagem e o transporte, constituem vectores importantes na contaminação de solos na Europa, sendo os hidrocarbonetos os principais contaminantes. Em Portugal, apesar de ainda não haver reconhecimento por parte da Agência Portuguesa do Ambiente (APA), os locais que dão lugar a indústrias sejam de armazenamento ou refinarias, transporte de combustíveis, constituem zonas de vulnerabilidade à contaminação dos solos (Silva, 2008).

Hoje em dia, a problemática da contaminação dos solos já não aplica somente a solos cuja utilidade tenha tido como fim a agricultura, mas também a solos do meio urbano. Estes solos são mais vulneráveis devido a maiores pressões relacionadas com a actividade humana levando, consequentemente, à contaminação de solos e águas. (Pereira *et al*, 1997, 2001; Brito *et al*, 2006; Roxo, 2011). A contaminação por hidrocarbonetos tem recebido especial atenção nos últimos anos devido às grandes quantidades de derramamentos petróleo e dos seus derivados, sendo uma dos principais tipos de acidentes ambientais com maior incidência (por exemplo, pólos petroquímicos, postos de abastecimento, etc) (Takeuchi, 2008; Melo, 2010). Estas actividades e outras como práticas agrícolas e silvícolas inadequadas, actividades industriais, turismo, crescimento das zonas urbanas e industriais e construção de equipamentos, têm um

impacto negativo contribuindo para a degradação do solo impedindo que este cumpra todas as suas funções de que tanto o ser humano e os ecossistemas beneficiam (Silva, 2008).

Visto que o estudo baseia-se na avaliação de risco de solos contaminados por hidrocarbonetos, de seguida, destacam-se as instalações industriais com potencial de contaminação do solo, linhas de água e/ou águas subterrâneas que de forma controlada, através de acidentes ou por negligência libertam este tipo de contaminante (Pierzinski *et al.*, 2000 in Silva, 2008):

- Indústria petroquímica (exploração e refinação de petróleo);
- Indústria de produtos químicos e derivados, incluindo lubrificantes;
- Armazenagem e trabalhos com gás;
- Indústria de produção e armazenagem de produtos petrolíferos;
- Docas de navios, e
- Postos de abastecimento.

As actividades de exploração e refinação estão sujeitas à ocorrência de libertação de petróleo para o solo proveniente de fugas de actividades de perfuração, armazenamento superficial à superfície (reservatórios), e de fugas em “*pipelines*”. O petróleo e os seus derivados (por exemplo, gasolina, gasóleo e “*jet fuel*”) são frequentemente derramados durante o seu transporte, quer seja marítimo, ferroviário ou rodoviário (Silva, 2008).

A contaminação pode ser originária por uma fonte bem localizada ou ser originária por uma fonte difusa (Silva, 2008).

A contaminação difusa no solo resulta geralmente de deposição atmosférica, de algumas práticas agrícolas e de uma reciclagem e tratamentos incorrectos, tanto nos resíduos como nas águas residuais. A deposição atmosférica é a que apresenta maior potencial de contaminação do solo por hidrocarbonetos (policíclicos aromáticos (PAH)), tendo como fonte de poluição a actividade industrial e o tráfego rodoviário (CLARINET, 2002).

Os impactes ambientais que a contaminação de solos, de origem local ou difusa, apresenta são (CLARINET, 2002):

- Na saúde humana – desenvolvimento de doenças agudas ou crónicas através das vias de exposição do contaminante;
- Na qualidade da água superficial e subterrânea – com alteração das características físico-químicas da água e consequente condicionalismo do tipo de uso da água e afectação do ecossistema;
- Na natureza e viabilidade de ecossistemas – alteração das suas características;
- Nas condições de construção e outros materiais e de artefactos arqueológicos que se encontram no solo, e

- No aspecto visual de um espaço.

A necessidade constante de ocupação do território, traz novas preocupações na ocupação destes, quer seja para uso industrial, urbano ou agrícola, no que diz respeito ao nível de contaminação de que esses solos são alvo.

A qualidade do solo depende do “cocktail” existente de substâncias químicas nesse mesmo solo. Caso seja um solo que tenha sido alvo de uso por diversas indústrias, este será mais propício a contaminações apresentando, eventualmente, perigosidade e risco para o ambiente e o ser humano.

As metodologias e estratégias para a avaliação da extensão do estado de contaminação de um determinado local passam por conhecer, à priori, o tipo uso que lhe foi dado e qual o seu uso no futuro, ou seja, tem que se conhecer o “background” do solo em questão (Brito, 2005).

1.4. Estratégias de protecção à contaminação de solos na Europa e em Portugal

Para garantir a protecção e a utilização sustentável do uso do solo, com a aprovação do documento final da Comissão das Comunidades Europeias em 2006, criaram-se as seguintes directivas de forma a prevenir uma maior degradação do solo e preservar as suas funções nas situações em que:

- (1) O solo é utilizado e as suas funções são exploradas, sendo, portanto, necessário tomar medidas relativas aos modelos de utilização e gestão de solos, e
- (2) O solo funciona como receptor dos efeitos de actividades humanas ou fenómenos ambientais, sendo necessário tomar medidas na fonte;
- (3) Reabilitar os solos degradados, garantido um nível mínimo de funcionalidade coerente com a sua utilização actual e futura, tendo assim igualmente em conta os custos da reabilitação do solo.

Compete a cada Estado-Membro, colocar objectivos a atingir em caso de contaminação de solo, isto é, a partir do momento em que exista conhecimento de solos contaminados cada Estado-Membro terá que efectuar a avaliação de risco, e se existir, tomar medidas de remediação para esses solos contaminados. Esta independência resulta de uma Directiva – Quadro (Silva, 2008).

Na gestão à contaminação será efectuada uma abordagem local, nacional ou ao nível europeu com base em (CCE, 2006 *in* Silva, 2008; Perez, 2012) como se pode observar na Figura 1.1:

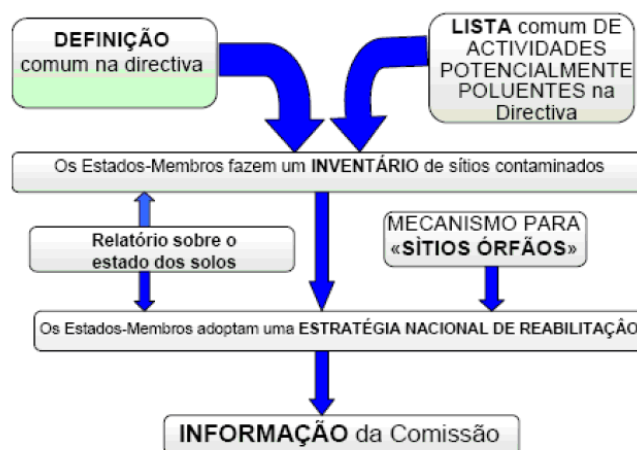


Figura 1.1 - Abordagem à gestão da contaminação
(Fonte: CCE, 2006 *in* Silva, 2008)

Sendo o solo uma fonte não renovável, devem ser tomadas acções ao nível local, onde o solo funciona como uma fonte fundamental de desenvolvimento socioeconómico, mais nítida conhecimento do contexto da contaminação do solo, necessitando de autoridades locais para implementar e acompanhar a aplicação de regulamentos; ao nível nacional, necessitando de difusão das melhores práticas, investir em pesquisa e conhecimento, orientação e aprovar a regulamentação nacional; e ao nível europeu, difundir as melhores práticas, orientar e gerir os impactos transfronteiriços (Perez, 2012).

Cada Estado-Membro fica responsável por estabelecer estratégias nacionais de reabilitação, baseadas numa lista comum para todos os Estados-Membros sobre actividades potencialmente contaminantes. A estratégia visa, através de uma hierarquização clara, reduzir a contaminação do solo e os riscos causados por esta, e criar financiamentos que ajudem na reabilitação de sítios órfãos. Em solos cuja sua utilização tenham sido sujeitos a actividades potencialmente contaminantes, em caso de venda, o proprietário antecessor tem a obrigação legal de elaborar um relatório que onde conste o estado do solo em questão, para entrega não só ao novo proprietário mas também à APA (Silva, 2008).

Na Tabela 1.1 está sobre a forma de contexto geral o nível a que são tomadas as acções de remediação, o estado de regulação e o tipo de metodologia adoptada por cada país da União Europeia na temática dos solos contaminados.

Tabela 1.1– Contexto geral regulamentar de cada país da União Europeia
(Fonte: adaptado de Perez, 2012)

Países	Maturidade da Regulação	Nível de Regulação	Tipo de Metodologia
Aústria	Regulação Industrial e de Resíduos	Nacional	Avaliação de risco
Bélgica	Regulação específica para solos	Regional	Avaliação de risco
Bulgária	Regulação Industrial e de Resíduos	Nacional	Avaliação de risco
Chipre	Lei Geral Ambiental	Nacional	Abordagens Limiares
República Checa	Lei Geral Ambiental	Nacional	Avaliação de risco
Dinamarca	Regulação específica para solos	Nacional	Avaliação de risco
Estónia	Lei Geral Ambiental	Nacional	Abordagens Limiares/Uso do Solo
Finlândia	Regulação específica para solos	Nacional	Avaliação de risco
França	Regulação Industrial e de Resíduos	Nacional	Avaliação de risco
Alemanha	Regulação específica para solos	Nacional/Local	Avaliação de risco
Grécia	Regulação de Resíduos	Nacional	Sem metodologia oficial
Hungria	Regulação específica para solos	Nacional	Avaliação de risco
Irlanda	Lei Geral Ambiental	Nacional	Avaliação de risco
Itália	Regulação específica para solos	Nacional/Local	Avaliação de risco
Letónia	Lei Geral Ambiental	Nacional	Abordagens Limiares
Lituânia	Lei Geral Ambiental	Nacional	Avaliação de risco
Luxemburgo	Regulação de Resíduos	Nacional	Abordagens Limiares
Malta	Regulação de Resíduos	Nacional	Sem metodologia oficial
Holanda	Regulação específica para solos	Nacional	Avaliação de risco
Polónia	Lei Geral Ambiental	Nacional	Abordagens Limiares
Portugal	Lei Geral Ambiental	Nacional	Sem metodologia oficial
Roménia	Regulação específica para solos	Nacional	Abordagens Limiares
Eslóvaquia	Lei Geral Ambiental	Nacional	Avaliação de risco
Eslovénia	Lei Ambiental cobrindo parcialmente o solo	Nacional	Abordagens Limiares
Espanha	Regulação específica para solos	Nacional/Local	Avaliação de risco
Suécia	Lei Geral Ambiental	Nacional	Abordagens Limiares/Avaliação Risco
Reino Unido	Regulação específica para solos	Regional	Avaliação de risco

Segundo a Perez (2012), actualmente, existem 2.110.553 locais potencialmente contaminados e 84.270 locais contaminados (Tabela 1.2), tendo já sido, nos últimos 30 anos, descontaminados 80.000 locais em solos europeus. E prevê-se que até 2050 exista um incremento do número de locais contaminados para 50%, comparativamente aos actuais, caso se mantiverem as tendências em vigor (EEA, 2012). Esta estimativa resulta de trabalhos de investigação, monitorização, recolha de dados, registos e maior experiência na avaliação de solos contaminados (Silva, 2008). Com o desenvolvimento de legislação europeia, e por sua vez em cada Estado-Membro, deduz-se que o número de locais contaminados irá decrescer, através de um maior aperto e circunscrição às actividades potencialmente poluidoras (Silva 2008).

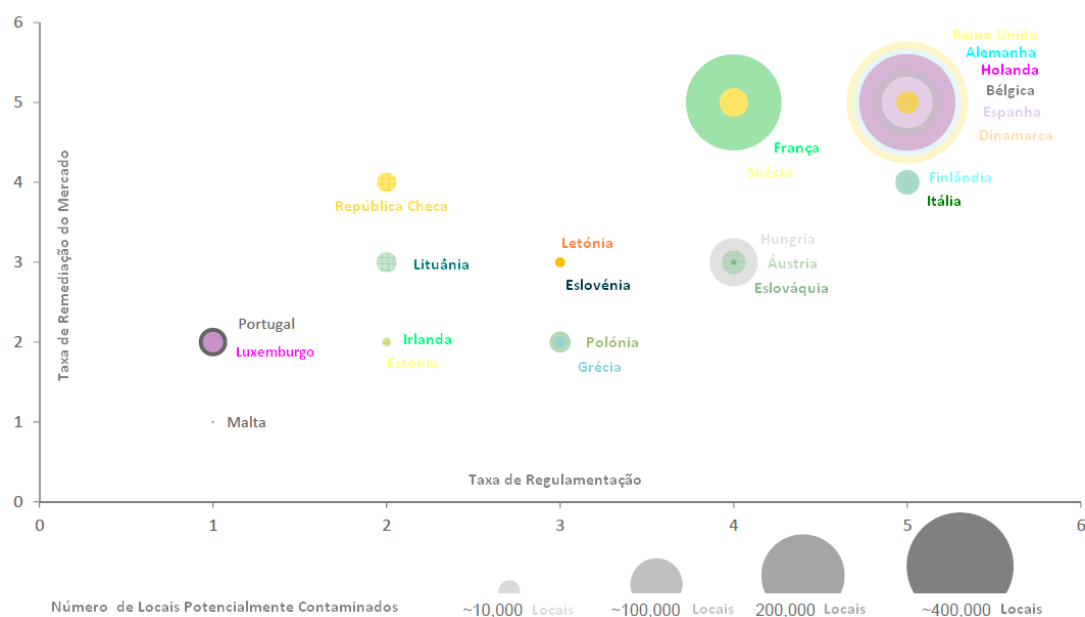


Figura 1.2 - Relação entre taxas de remediação, taxas de regulamentação e número de locais potencialmente contaminados
(Fonte: adaptado de Perez, 2012)

Na análise da Figura 1.2, verifica-se que em Portugal, a taxa de remediação é reduzida para a regulamentação que é aplicada (neste caso inexistente), no entanto, proporcionalmente apresenta menos locais potencialmente contaminados comparando com o Reino Unido, que para um maior número de locais potencialmente contaminados apresenta elevado nível de aplicação de técnicas de remediação suportado por legislação adequada.

Na Tabela 1.2 apresentam-se, para os vários países da União Europeia, uma lista dos locais potencialmente contaminados com as respectivas áreas afectadas.

Tabela 1.2 – Número de locais contaminados e potencialmente contaminados
(Fonte: adaptado de Perez, 2012)

Países	Área Total do País (km ²)	Número máximo estimado de locais potencialmente contaminados	Área máxima estimada potencialmente contaminada por Indústria (km ²)	Identificação de locais potencialmente contaminados	Área identificada potencialmente contaminada (km ²)		Identificação do número de locais contaminados	Área identificada de locais contaminados (km ²)	
					Mínimo	Máximo		Mínimo	Máximo
Austria	83858	300000	3355	2144	48		148	14	
Bélgica	30528	-	1831	118000	350		12283	180	
Bulgária	110879	1837	3327		8449		8	318	
Chipre	9250	-	-	-	-	-	-	-	-
República Checa	78870	> 11000	2366	10000	200	2100	4367	87	917
Dinamarca	43100	55000	1724	13400	268	2814	14072	281	2955
Estónia	45227		1357	892	18	187	300	6	63
Finlândia	338144	25000	6763	16800	336	3528	1850	37	389
França	675417	950000	9881	251000	5020	52710	4478	90	940
Alemanha	357022	-	17851	314347	6287	66013	14209	284	2984
Grécia	131960	3000	3958	3036	61	638	-	-	-
Hungria	93028	300000	2791	15000	300	3150	742	15	156
Irlanda	70273	2500	4217	2000	40	420	150	3	32
Itália	301263	100000	15061	15000	300	3150	12638	2498	
Letónia	64189	2600	1292	2654	53	557	243	5	51
Lituânia	65300	15000	1304	11000	220	2310	2200	470	
Luxemburgo	2600	12000	155	11000	220	2310	1000	20	210
Malta	316	300	-	117	2	25	8	0	2
Holanda	41543	615000	4983	254000	5080	53340	11000	220	2310
Polónia	312685	-	9381	12000	85000		-	1100	
Portugal	922000	-	3682	22000	440	4620	-	-	-
Roménia	238391	40000	7125	552000	11040	115920	1865	3500	
Eslóvaquia	49033	30000	977	850	17	179	200	4	42
Eslovénia	20255	2000	609	5	0	1	5	0	1
Espanha	505911	-	15167	71202	1424	14952	210	4	44
Suécia	441369	80000	826	22000	125		1500	2	
Reino Unido	242900	-	7345	403606	4044		794	16	167

Segundo se observa na Tabela 1.2 e no gráfico da Figura 1.3, a Roménia é o país que mais locais potencialmente contaminados apresenta e a Eslovénia surge como o último país nesta questão. Em relação à identificação dos locais contaminados, a situação mantêm-se no caso da Eslovénia, mas o país que mais locais contaminados apresenta é a Alemanha. Realça-se que apenas se deve olhar para esta tabela de forma elucidativa do estado da contaminação na UE, isto porque existem muitas limitações aquando da recolha deste tipo de informação, nomeadamente, na definição de “*site*” contaminado nos diferentes países da UE, valores a partir dos quais apresentem riscos para o ser humano (análise de risco), o conhecimento real das actividades de “*referência*” de cada sítio potencialmente contaminado, e o acesso limitado à recolha de informação, por exemplo.

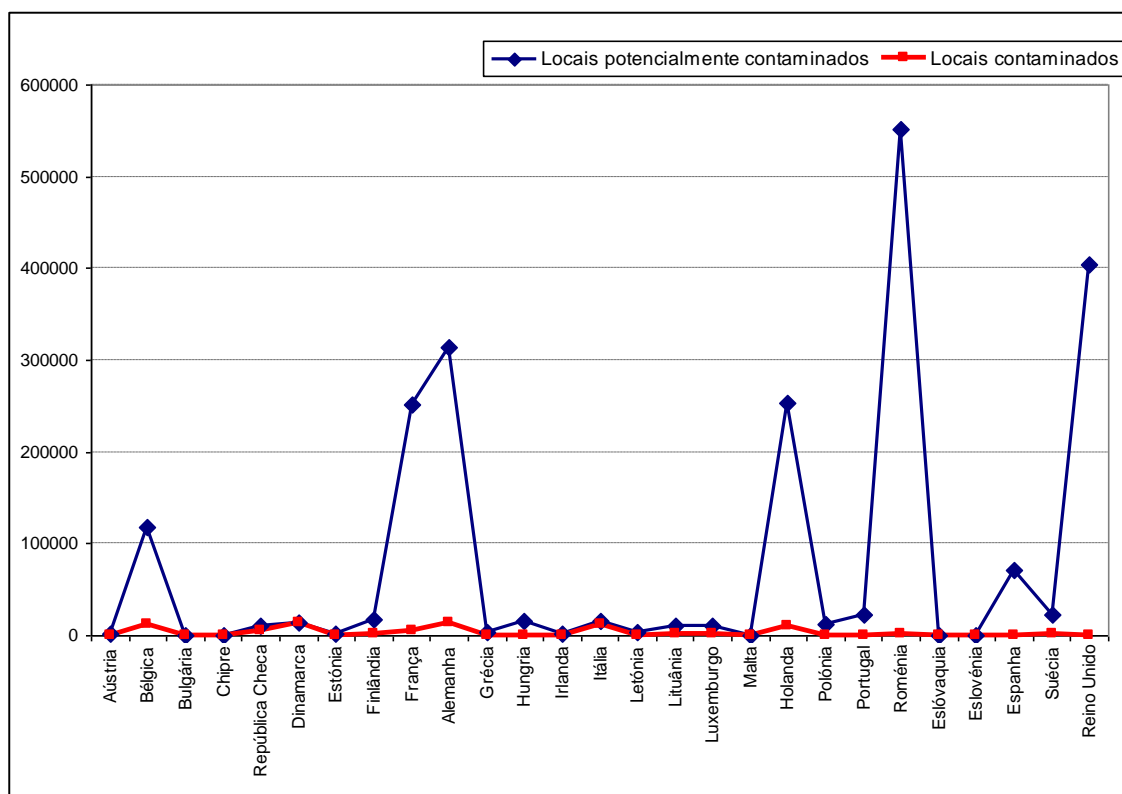


Figura 1.3 - Locais *Potencialmente Contaminados* vs. *Locais Contaminados* na UE
(Fonte: adaptado de Perez, 2012)

Para a requalificação/remediação de sítios contaminados, são definidos critérios baseados em análises de risco, de modo a que esses mesmos locais sejam utilizados para novos fins, minimizando o risco para o receptor (Roxo, 2011).

Na Figura 1.4 está representada a evolução de volumes de negócio ligado à remediação de solos contaminados para os países da UE, sendo divididos em mercados sem remediação ou limitados (Portugal, por exemplo), mercados em que existe um esforço na procura de regulação eficaz (Grécia, por exemplo) e mercados onde existe de forma destacada a aplicação de regulamentação (Alemanha, por exemplo).

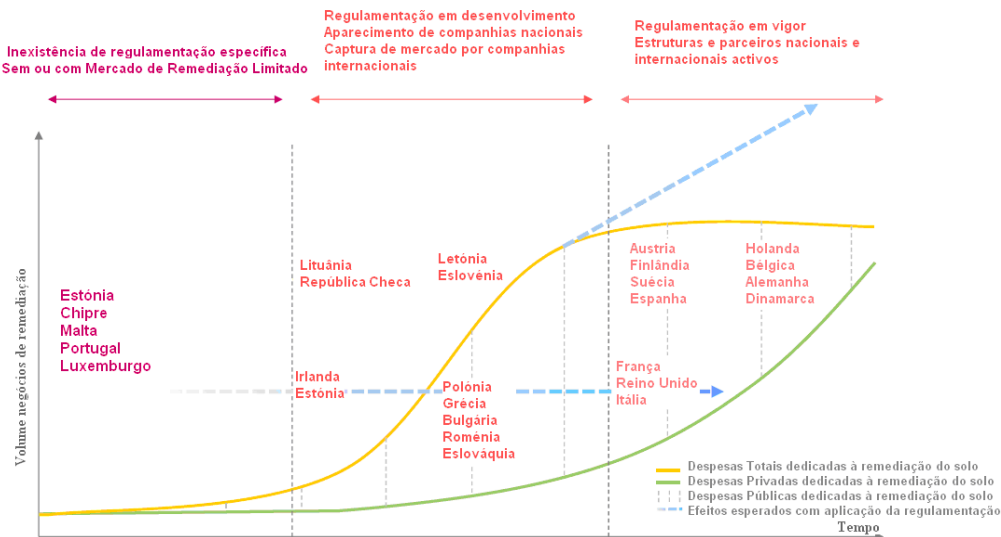


Figura 1.4 - Evolução volume de negócio de remediação
(Fonte: adaptado de Perez, 2012)

Verifica-se que existe uma relação linear com o total de despesas dedicadas à remediação do solo e os efeitos esperados com a aplicação de regulamentação.

Na Figura 1.5, a UE é dividida em 3 grupos, com base no nível de actuação que pode ser nacional ou internacional, pelo tipo de mercado que os impulsiona (privado ou público), e pelo tipo de aplicabilidade de técnicas.

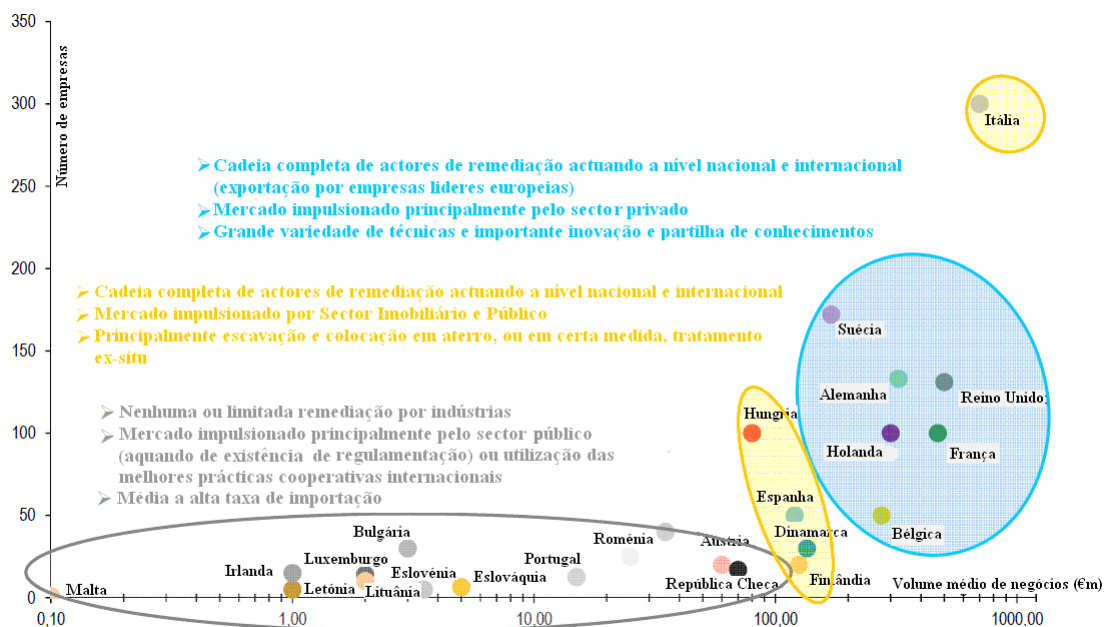


Figura 1.5 - Mercado de descontaminação de solos. Análise do dinamismo do mercado de remediação
(Fonte: adaptado de Perez, 2012)

As medidas de prevenção serão diferentes para cada estado membro, já que cada um apresenta fontes de contaminação do solo diferentes. As abordagens para avaliação e gestão do risco dependem do tipo de indústria de cada país (Silva, 2008).

A Figura 1.6, representa o panorama Europeu relativamente às actividades responsáveis pela contaminação dos solos.

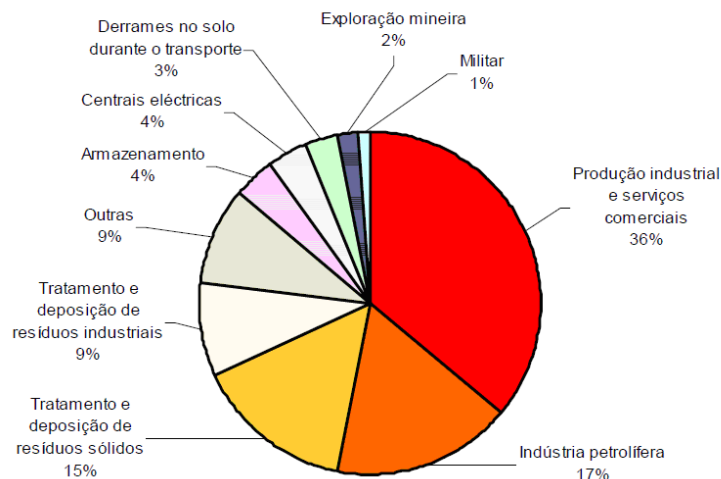


Figura 1.6 - Actividades responsáveis pela contaminação dos solos na Europa
(Fonte: EEA, 2007 in Silva, 2008)

Na análise da Figura 1.6, percebe-se que a produção industrial e serviços comerciais, seguida da indústria petrolífera representam mais de metade das causas para a contaminação dos solos europeus. As perdas por manuseamento, fugas de reservatórios e “*pipelines*”, associadas a acidentes, representam o tipo de fonte de contaminação de solos e águas subterrâneas nas actividades de produção industrial e de serviços.

Os contaminantes identificados em solos contaminados variam de país para país, mas os metais pesados e os óleos minerais apresentam-se como os principais contaminantes encontrados, como representa a Figura 1.7, através da frequência com que cada contaminante é registado nos locais investigados. Estes contaminantes são seguidos de PAH; benzeno, tolueno, etilbenzeno, BTEX; fenóis e hidrocarbonetos clorados.

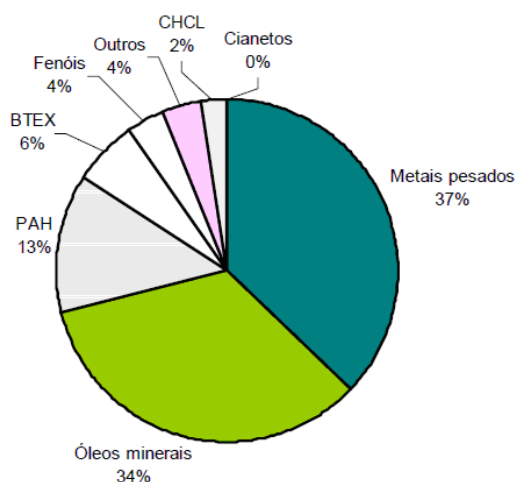


Figura 1.7 - Contaminantes presentes no solo na Europa
(Fonte: EEA, 2007 in Silva, 2008)

Apesar de imposto, a aplicação do princípio “*poluidor-pagador*” tem sido limitado já que em alguns dos sítios contaminados é difícil, senão impossível, identificar o responsável ou responsáveis legais pela contaminação. Assim, cerca de 35% dos custos de remediação são suportados pelos orçamentos públicos dos países inquiridos pela EEA (Silva, 2008).

Em Portugal, os dados de contaminação dos solos evidenciam, segundo a Agência Portuguesa do Ambiente (APA), que na grande maioria estes se encontram distribuídos pelo litoral, onde estão localizados a maior parte e os principais pólos industriais do país, como por exemplo: depósitos de armazenamento e produtos químicos, infra-estruturas de distribuição de combustíveis. A sua localização deve-se à fácil acessibilidade, e consequente facilidade de recepção de matérias-primas e expedição de produtos. Na Figura 1.8. mostra a distribuição geográfica do estabelecimentos **Seveso II**.

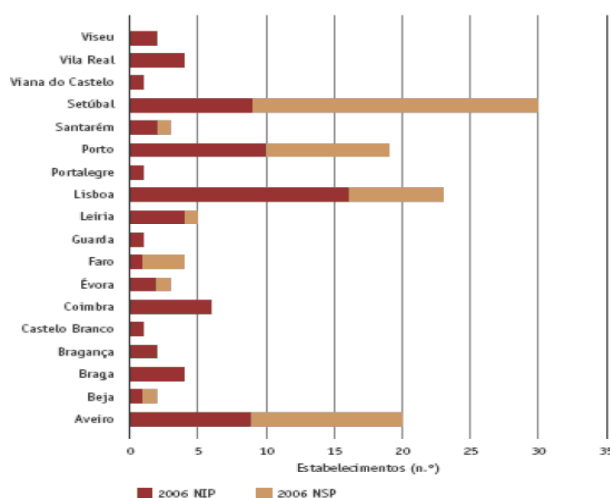


Figura 1.8 - Distribuição Geográfica dos estabelecimentos Seveso II, em 31 de Dezembro 2006
(Fonte: APA, 2012)

Os solos contaminados em Portugal estão ligados a actividades urbanas e industriais, a maior parte delas já desactivadas ou abandonadas (APA, 2012).

Em 1994 foram iniciados os primeiros estudos e campanhas de recuperação e reabilitação de solos contaminados, nomeadamente:

- Complexo químico de Estarreja, onde foi efectuado um estudo denominado “Metodologias para a recuperação de águas subterrâneas e solos”, com principal objectivo de avaliar a extensão e natureza da contaminação;
- A recuperação do local onde se realizou a Expo98, através de uma remediação em grande escala.

O desenvolvimento das tecnologias de avaliação de solos contaminados e de técnicas de remediação, a crescente preocupação das comunidades sobre os riscos ambientais para a saúde humana e ambiente e a necessidade de uma maior responsabilidade ambiental no meio industrializado tem resultado numa necessidade de rever a legislação a nível europeu e de cada Estado-Membro sobre a temática de solos contaminados. Cada vez mais a componente do valor passivo ambiental num determinado terreno é considerado para a estimativa do seu valor global.

Estabeleceu-se um regime de responsabilidade administrativa destinado a reparar os danos causados ao ambiente perante toda a colectividade, transpondo desta forma para o ordenamento jurídico nacional a Directiva n.º 2004/35/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Abril, que aprovou, com base no princípio do *poluidor-pagador*, o regime relativo à responsabilidade ambiental aplicável à prevenção e reparação dos danos ambientais, com a alteração que lhe foi introduzida pela Directiva n.º 2006/21/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à gestão de resíduos da indústria extractiva, com intenção de diminuir as contaminações ao nível dos solos. Esta Directiva propõe a utilização de metodologias de avaliação de riscos para a identificação dos danos ambientais no solo, bem como a utilização de medidas de recuperação para assegurar que os contaminantes em causa sejam eliminados, controlados, contidos ou reduzidos (Anexo II da Directiva 2004/35/CE). Cada Estado-Membro terá a responsabilidade legal e ambiental, regulamentares e administrativas necessárias. Portugal, até 2008, não tinha publicado qualquer diploma legal referente a esta directiva.

Em Portugal foi criado o DL 147/2008 que se aplica aos danos ambientais causados em resultado do exercício da actividade do sector petrolífero, nomeadamente à armazenagem de produtos petrolíferos, bem como à ameaça iminente desses danos, visto a que esta actividade em particular se enquadra no nº 7, alínea a) e b) do Anexo III do diploma. Neste anexo são listadas as actividades e, consequentemente, os operadores a que se aplica a responsabilidade ambiental objectiva, isto é, aquela que, independentemente da existência de dolo ou culpa, imputa ao operador a obrigação da adopção de medidas de prevenção e/ou reparação dos danos ou ameaças causadas (APEP, 2011)

Para entender o objectivo do Decreto-Lei 147/2008 é necessário ter em conta o que se entende por dano ambiental, que não é mais do que os danos causados às espécies e *habitats* naturais protegidos quaisquer danos com efeitos significativos adversos para a consecução ou a manutenção do estado de conservação favorável desses *habitats* ou espécies, cuja avaliação tem que ter por base o estado inicial, nos termos dos critérios constantes no anexo IV ao presente decreto-dos *habitats* naturais protegidos, o regresso dos recursos naturais e dos serviços danificados ao seu estado inicial, e no caso dos danos causados ao solo, a eliminação de quaisquer riscos significativos que afectem adversamente a saúde humana. Sendo os danos causados ao solo qualquer contaminação do solo que crie um risco significativo para a saúde humana devido à introdução, directa ou indirecta, no solo ou à sua superfície, de substâncias, preparações, organismos ou microrganismos.

O Decreto-Lei 147/2008 de Responsabilidade Ambiental estabelece regimes de responsabilidade do operador. O Operador refere-se a qualquer pessoa singular ou colectiva, pública ou privada, que execute, controle, registe ou notifique uma actividade cuja responsabilidade ambiental esteja sujeita a este decreto -lei, quando exerça ou possa exercer poderes decisivos sobre o funcionamento técnico e económico dessa mesma actividade, incluindo o titular de uma licença ou autorização para o efeito.

Estabelece-se, por um lado, um regime de responsabilidade civil subjectiva e objectiva nos termos do qual os operadores-poluidores ficam obrigados a indemnizar os indivíduos lesados pelos danos sofridos por via de um componente ambiental. Por outro, fixa -se um regime de responsabilidade administrativa destinado a reparar os danos causados ao ambiente perante toda a colectividade, transpondo desta forma para o ordenamento jurídico nacional a Directiva n.º 2004/35/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Outubro, que aprovou, com base no princípio do poluidor -pagador, o regime relativo à responsabilidade ambiental aplicável à prevenção e reparação dos danos ambientais, com a alteração que lhe foi introduzida pela Directiva n.º 2006/21/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à gestão de resíduos da indústria extractiva. A Administração assume, nesse contexto, a tarefa de garantir a tutela dos bens ambientais afectados, superando as dificuldades que podem advir da afectação de um universo alargado de lesados. Procura -se também superar as apontadas dificuldades dos regimes de responsabilidade ambiental consagrando um regime de responsabilidade solidária, tanto entre participantes quanto entre as pessoas colectivas e os respectivos directores, gerentes ou administradores, e norteadando a demonstração do nexo de causalidade para a preponderância de critérios de verosimilhança e de probabilidade de o facto danoso ser apto a produzir a lesão verificada. Por último, impõe -se ainda a um conjunto de operadores a obrigação de constituírem garantias financeiras que lhes permita assumir a responsabilidade ambiental inerente à actividade que desenvolvem. A implementação dessa obrigação pressupõe, contudo, que o mercado financeiro esteja em condições de fornecer as

soluções adequadas aos operadores, pelo que, sem prejuízo de poderem (e deverem, numa lógica cautelar) constituir desde já esses mecanismos.

O mesmo decreto sublinha que se adoptem medidas necessárias para garantir que eliminem, controlem, contenham ou reduzam as substâncias, preparados, organismos ou microrganismos nocivos de modo a que o solo contaminado deixe de ser uma ameaça significativa para a saúde humana ou para o ambiente. Essas medidas passam por medidas designadas de primárias, que aproximam o estado inicial dos recursos danificados; medidas complementares, medidas de suporte às medidas primárias; e medidas compensatórias, que compensa as perdas provisórias dos recursos naturais desde a data de início em que se verificaram danos.

Os critérios de selecção para as medidas atrás apontadas devem considerar:

- O efeito de cada medida na saúde e segurança pública,
- Os custos envolvidos,
- A probabilidade de êxito de cada medida,
- O grau de cada uma das medidas aplicadas que servirá para prevenir futuros danos e evitar danos colaterais como consequência da sua aplicação,
- O grau em que cada medida beneficiará a cada componente do recursos natural ou serviço ambiental,
- O grau em que cada medida responderá aos interesses sociais, económicos e culturais,
- O período de tempo necessário para que a reparação seja efectiva sobre o dano ambiental,
- E a vinculação geográfica com o local danificado.

É necessário portanto que o operador recolha informação que lhe permita:

- avaliar claramente se um acidente ocorrido poderá constituir ou não uma ameaça iminente de dano ou dano ambiental; e
- identificar o conteúdo da comunicação a fazer à autoridade competente. (APEP, 2011).

A utilização do mesmo tipo de metodologias, avaliação e gestão de risco por parte de cada Estado-Membro terá, para o futuro da preservação dos solos, como efeito uma homogeneização das abordagens por parte destes.

A “qualificação das áreas visadas” promove a “valorização do território e das cidades” não só do ponto de vista ambiental mas, também, económico, garantindo ganhos ambientais face à diminuição dos riscos e contribuindo positivamente para a manutenção da biodiversidade e garantindo melhor condições do uso do solo nas próximas gerações, garantindo a sua sustentabilidade (APA, 2012).

Os Passivos Ambientais, estão abrangidos pelo Programa de Ordenamento e Valorização do Território (POVT) (2007-2013) e pelo Programa Operacionais Regionais no âmbito do Quadro de Referência Estratégico Nacional (QREN) (APA, 2012). Até agora com a ausência de legislação nacional referente ao tema da contaminação dos solos, a Agência Portuguesa do Ambiente (Silva, 2008) recomenda a utilização das normas de Ontário “*Guideline for Use at Contaminated Sites in Ontário*”. Segundo este referencial, pode-se abordar sobre uma das 3 perspectivas possíveis, que se apresentam de seguida (Silva, 2008):

- Referência – a recuperação do local é feita de modo a que se atinjam as condições naturais de referência. A utilização desta abordagem conduz à recuperação do local para níveis pré-contaminação. O referencial disponibiliza uma tabela com as concentrações de referência para várias substâncias consoante o tipo de uso do solo;
- Genérica – pretende-se que a recuperação do local seja feita até se atingirem níveis que são estabelecidos com base nos efeitos do contaminante na saúde humana e/ou ambiente. Esta abordagem não é apropriada para todos os casos de contaminação uma vez que não considera condições particulares do local;
- Avaliação de Risco Específica para o Local (AREL) – pretende-se que a recuperação do local seja feita até se atingirem níveis que são estabelecidos com base nos efeitos do contaminante na saúde humana e/ou ambiente presentes no meio envolvente do local em questão.

Em Portugal somente se podem aplicar as 2 últimas, porque não existem níveis de referência nacionais, sendo necessário a adopção, dependendo de quem encomenda o estudo mas com aprovação da APA, dos níveis de referência de Ontário ou Holandeses, visto que são os mais utilizados. Estas 2 abordagens dizem respeito aos riscos para a saúde humana e para o ambiente, sendo assim “transmissíveis” para qualquer país. De realçar de que para qualquer uma das 3 abordagens é necessário efectuar o modelo conceptual, fonte – trajecto – receptor (Silva, 2008).

2. Fundamentos teóricos

2.1. Petróleo e derivados

Neste tópico dá-se a conhecer os tipos de contaminantes derivados do petróleo e do petróleo bruto em si, a forma como estes podem entrar no sistema solo e como é feito o seu transporte.

O petróleo trata-se de uma mistura complexa de hidrocarbonetos, constituída na sua grande maioria por átomos de carbono e hidrogénio e em minoria, em quantidades variáveis, de

oxigénio, enxofre, azoto, nitrogénio, metais entre outros (Nanni, 2003; Silva, 2008; Taukechi, 2008). A menor molécula que constitui o petróleo é o metano (CH_4), sendo que a maior parte dos hidrocarbonetos apresentam baixo peso molecular (Nanni, 2003). No petróleo bruto e óleos residuais, também, podem ser encontrados metais como vanádio e o níquel (Silva, 2008).

O óleo bruto é constituído por complexos orgânicos semelhantes, a mais pequena variação na quantidade dos componentes representa diferenças na origem dos óleos, e assim os vários produtos petrolíferos provêm das diversas origens do óleo bruto (ASTDR, 1999; Nanni, 2003).

Hidrocarbonetos totais de petróleo (TPHs) são um dos grupos mais comuns de contaminantes orgânicos persistentes no ambiente e são conhecidos por serem tóxicos para muitos organismos. Existem muitas fontes de contaminação TPH em solos, incluindo extracção de petróleo, transporte, refinação e de consumo (Huang *et al.*, 2005).

Alguns são líquidos e podem ter cor clara, que evaporam facilmente, e outros são mais viscosos, de cor escura podendo assumir forma líquida ou semi-sólida, não sofrendo processos de evaporação. Muitos destes produtos têm as características da gasolina, querosene, ou oleosos. Visto serem bastante utilizados nos dias de hoje (através da gasolina, querosene, óleo combustível, óleo mineral, e asfalto) dão origem à contaminação do ambiente. A contaminação poderá ter uma enorme variedade destes hidrocarbonetos, e desta forma por não se tornar prático o seu estudo, é necessário medir cada um individualmente. Mas a quantidade geral de TPH é útil para medir a quantidade total de hidrocarbonetos encontrados numa amostra de solo, água ou ar, sendo um indicador geral de contaminação (risco) de petróleo num determinado local. Cada fracção contém muitos compostos individuais (ASTDR, 1999; Nanni, 2003). Alguns dos hidrocarbonetos mais conhecidos sob o ponto de vista toxicológico incluem o benzeno, butadieno, etilbenzeno, tolueno, xilenos, hexano, naftaleno, benzeno (a) pireno, benzo (a) antraceno, e dibenzo (a,h) antraceno. As concentrações de TPH no ambiente podem ter enormes variações, desde ppm (partes por milhão) à superfície dos solos onde a gasolina foi derramada em pequenas quantidades para mais do que 100.000 ppm em áreas onde o óleo bruto está armazenado, fugas de combustível de “*pipelines*” ou em fugas de tanques subterrâneos de armazenamento (Movassaghi, 2009).

Os hidrocarbonetos são divididos em grupos alifáticos e aromáticos. Os alifáticos são constituídos pelas classes dos alcanos, alquenos e alquinos. Os hidrocarbonetos aromáticos (alvo deste estudo) possuem anel benzénico, podendo ser monoaromáticos ou policíclicos aromáticos (Takeuchi, 2008).

Aos processos de refinação estão associadas várias operações industriais cujo objectivo passa pelo fraccionamento do petróleo em subprodutos. Após o armazenamento em tanques, o petróleo, sofre um processo de destilação atmosférica. A fracção mais pesada do resíduo atmosférico é submetida a um fraccionamento sob vácuo, dando origem a gasóleos e óleos

combustíveis, pertencendo ao grupo designado fuel óleos pesados e lubrificantes (Nanni, 2003; EPA, 1996).

Os efluentes individuais com origem em processos de refinação incluem hidrocarbonetos como óleos e naftas, resíduos sólidos e outros compostos como fenóis, sulfetos, amônia, ácidos e álcalis, entre outros, pertencendo ao grupo designados de produtos de destilação média (Nanni, 2003; EPA, 1996).

Os hidrocarbonetos aromáticos designados BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) representam uma minoria nos óleos brutos, visto serem produzidos durante o processo de destilação e estão associados aos produtos de petróleo refinado (por exemplo, gasolina, diesel, querosene) (Nanni, 2003; Silva, 2008; Taukechi, 2008).

Na Figura 2.1 está representado um resumo dos vários tipos de Petróleo e TPH's. Os compostos que se encontram fora das gamas retratadas são considerados compostos de outros produtos contaminantes. Por exemplo, o combustível para motores a gásóleo pode conter pequenas quantidades de benzeno e outros hidrocarbonetos leves (EPA, 1996).

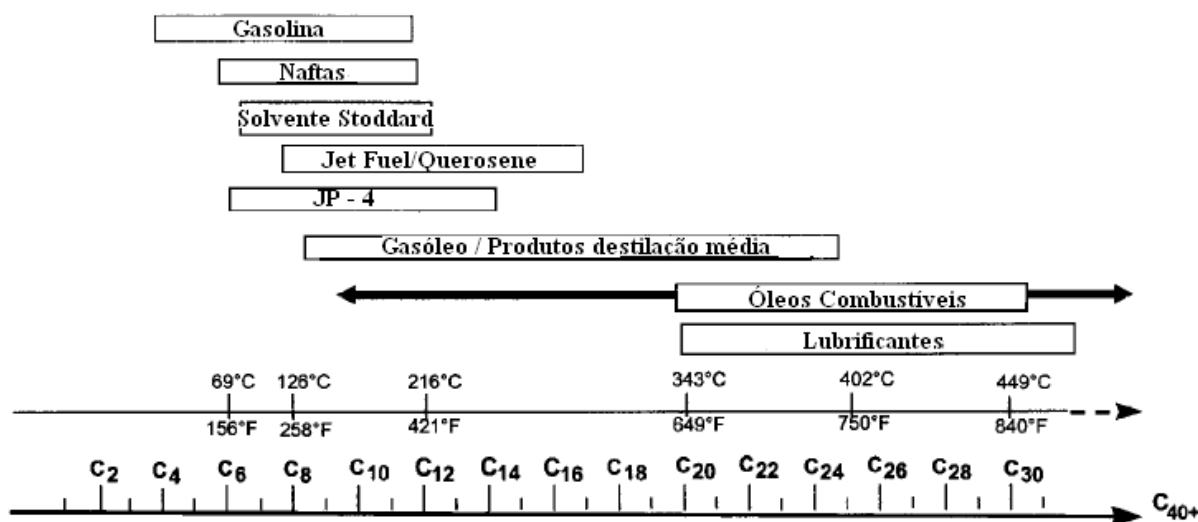


Figura 2.1 - Propriedades físicas de derivados do petróleo
(Fonte: TPHCWG, 1998)

2.1.1. Gasolina

As gasolinas são misturas de hidrocarbonetos de petróleo e de aditivos químicos, como por exemplo etanol (álcoois) e MTBE (Methyl tertiary-butyl ether, grupo dos éteres). As gasolinas são mais móveis do que produtos de destilação média ou óleo bruto. Esta mobilidade deve-se, essencialmente, ao peso molecular dos constituintes ser mais baixo, possuindo normalmente entre 4 e 10 átomos de carbono por molécula. Quanto menor o peso menor será a

viscosidade, maior a volatilidade e a solubilidade moderada em água. As novas gasolinas contêm percentagens elevadas de hidrocarbonetos aromáticos, ou seja, com anel de benzeno com 6 átomos de carbono, constituindo os compostos mais solúveis e tóxicos (EPA, 1996; Nanni, 2003; Taukechi, 2008), o contrário sucede com gasolinas armazenadas à mais tempo. Como referido anteriormente, os hidrocarbonetos mais frequentes são os BTEX, que devido à sua elevada volatilidade, biodegradabilidade, solubilidade tornam-se os primeiros compostos a libertarem-se de uma pluma de contaminação (EPA, 1996; Silva, 2008). Os aditivos como o etanol ou MTBE são facilmente solúveis e dissolvem-se preferencialmente em águas subterrâneas, diminuindo a sua concentração do produto livre, mas resulta na formação de plumas mais dispersas. Os MTBE movem-se mais rapidamente do que o produto livre e porque não são degradáveis, são difíceis de remediar (EPA, 1996; ATSDR, 1999).

Os constituintes da gasolina podem ser divididos em três categorias de componentes: parafinas, aromáticos, e oleófinas. As parafinas representam a categoria mais abundante e, muitas vezes, correspondem a 66% da gasolina, sendo constituídas por cadeias de carbono ligadas a átomos de hidrogénio por ligações simples (hidrocarbonetos saturados). Os componentes aromáticos correspondem, aproximadamente, a 25% da gasolina e possuem uma estrutura do tipo cadeias de benzeno. As oleófinas são normalmente o grupo menos abundante e são constituídos por cadeias de hidrocarbonetos com ligações duplas ou triplas não saturadas (Nanni, 2003; Silva, 2008).

2.1.2. Produtos de destilação média

O gasóleo é composto principalmente por hidrocarbonetos de cadeias simples não ramificadas que podem conter 500 compostos individuais (EPA, 1996; Nanni, 2003). Diferencia-se da gasolina pelo tamanho das cadeias, número de carbonos na estrutura, peso molecular, pressão de vapor e menor concentração de hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) (Nanni, 2003; EPA, 1996). Assim, o peso molecular destes produtos é superior ao das gasolinas e, a sua maior densidade contribui para propriedades tais como (Silva, 2008):

- Uma menor mobilidade,
- Uma menor volatilidade, e
- Uma menor solubilidade na água.

No processamento do óleo bruto, o gasóleo insere-se na porção intermediária dos destilados (C9 a C20) onde se incluem o querosene, combustível de aviação (“*Jet Fuel*”),

gasóleo, fuel óleo leve. Estes combustíveis contêm parafinas (alcanos), cicloparafinas (cicloalcanos), compostos aromáticos e oleofinas (Nanni, 2003; Silva, 2008; Taukechi, 2008).

2.1.3. Óleos pesados e lubrificantes

Os óleos pesados e lubrificantes são semelhantes na composição e nas características dos produtos de destilação média. Estes tipos de combustíveis são relativamente viscosos e insolúveis em água subterrânea, e consequentemente, imóveis em profundidade. A maior parte dos compostos encontrados nos óleos pesados apresentam mais de 14 átomos de carbono, podendo chegar a atingir os 30 átomos. Os componentes de pouco peso, como a gasolina, estão presentes sobre a forma residual, visto serem facilmente biodegradáveis e facilmente dispersáveis (EPA, 1996). Resumidamente, as suas características são (Silva, 2008):

- Elevada viscosidade,
- Insolubilidade na água, e
- Reduzida mobilidade e volatilidade.

O petróleo bruto e combustíveis pesados podem apresentar concentrações significativas de enxofre, azoto e oxigénio. No petróleo bruto e óleos residuais também podem ser encontrados metais como o vanádio e o níquel (Silva, 2008).

2.1.4. Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos

Cada mistura de petróleo possuiu uma única “impressão digital”, isto é, uma combinação de vários Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (PAHs) entre outros constituintes. Devido a existirem grandes variações nas propriedades físico-químicas dos diferentes produtos de petróleo, devem ser tomadas algumas precauções ao determinar os reflexos toxicológicos de cada tipo no meio ambiente (Nanni, 2003). As características físico-químicas que influenciam na mobilidade dos hidrocarbonetos no solo, na água e no ar são (Taukechi, 2008; Silva, 2008; EPA, 1996; Nanni, 2003; Guimarães, 2003):

- O peso molecular;
- A densidade
- A viscosidade;
- Solubilidade;
- Pressão de vapor ou volatilidade;
- Coeficientes de partição octanol-água (K_{ow});

- Coeficiente de difusão molecular;
- Tensões interfaciais;
- Polaridade.

Com o aumento do peso molecular ou do número de átomos de carbono, observa-se maior densidade, menor solubilidade em água, menor pressão de vapor e maior adesão ao solo, consequentemente com menor mobilidade em subsuperfície.

Densidade de um fluído é definida como a massa por unidade de volume. A densidade relativa é o rácio entre a densidade do composto e a densidade de uma substância standard, normalmente a água, que influencia na floração dos compostos químicos. Com o aumento do peso molecular ou o número de carbonos, observa-se maior densidade, menor solubilidade em água, menor pressão de vapor e maior adesão ao solo, consequentemente com menor mobilidade em subsuperfície. A densidade do petróleo bruto depende da temperatura e do grau de degradação. Os hidrocarbonetos de petróleo (menos densos do que água) irão flutuar, como é o caso dos LNAPLs (“*Light Non-Aqueous Phase Liquids*”). É importante conhecer a densidade de um produto na fase livre num local contaminado porque os níveis de água medidos nos poços de monitorização também podem estar contaminados, sendo necessário efectuar cálculos de correcção para estimar a camada de produto.

A viscosidade descreve a resistência do fluído ao fluxo, que se deve ao atrito interno desenvolvido entre as moléculas que forma o fluído. Para a maioria das aplicações práticas, a viscosidade pode ser considerada como uma descrição qualitativa em que quanto mais viscoso for o fluído maior a resistência ao fluxo. Por exemplo, a gasolina é, geralmente, mais facilmente recuperável a partir da subsuperfície e deixa uma saturação mais baixa do que um produto residual, por exemplo o óleo bruto. A viscosidade é inversamente proporcional à temperatura, ou seja, quando a temperatura aumenta o fluído também aumenta, diminuindo a viscosidade.

Solubilidade é a quantidade de uma substância por unidade de volume em fase aquosa quando a solução está em equilíbrio com o composto puro no seu real estado de agregação (gás, líquido, sólido) em determinadas pressões e temperaturas. A solubilidade do óleo na água é expressa como a concentração cumulativa de componentes dissolvidos individualmente. Com a degradação dos hidrocarbonetos, a solubilidade é reduzida de forma significativa e com o aumento do peso molecular.

A pressão de vapor ou volatilidade representa a pressão de vapor de um composto em equilíbrio com a sua fase condensada pura, seja no estado sólido ou líquido. A proporção de volatilização da gasolina líquida depende das pressões de vapor dos seus constituintes. Assim, quanto maior é a pressão de vapor, maior o potencial para a volatilização. A pressão total de vapor da gasolina é dada pela soma das pressões parciais dos constituintes individuais,

aplicando a lei de Raoult. Pode ser utilizada para estimar a volatilização e partição de um composto presente na fase adsorvida ou na fase aquosa. O processo de volatilização depende de:

- Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos (concentração, solubilidade, pressão de vapor, estrutura e natureza do grupo funcional e características de adsorção e absorção);
- Interações com sólidos suspensos e sedimentos;
- Propriedades físicas da água (profundidade, velocidade e turbulência);
- Propriedades da interface água-atmosfera;
- Propriedades do solo (composição do solo, porosidade, densidade, teor e tipo de matéria orgânica e argila); e
- Factores ambientais (tais como, temperatura, humidade e velocidade do vento).

O tempo médio de volatilização dos hidrocarbonetos permite compreender o seu potencial impacto no ambiente, nomeadamente no que se refere à transferência do contaminante, isto é, quanto maior for o tempo médio de volatilização do contaminante, menor será a sua capacidade de transferência para a atmosfera.

Coeficiente de partição de octanol-água (K_{ow}) é a proporção da concentração de um composto orgânico dissolvido no octanol e a concentração dissolvida na água numa mistura de duas fases (octanol-água), ou seja, $C_{octanol}/C_{água}$. É uma medida de hidrofobicidade de um composto. Os valores de K_{ow} podem ser obtidos em ensaios laboratoriais ou em tabelas bibliográficas. Este coeficiente é directamente proporcional à tendência de dissolução do contaminante dissolvido por líquidos orgânicos ao invés de água. A tendência de um composto ser adsorvido na fase orgânica de solos é reflectida pelo seu coeficiente de partição orgânica (K_{oc}). Comparando o K_{oc} do MTBE com outros compostos, observa-se que existe uma menor afinidade de adsorção em solos quando comparado aos PAHs. Quanto maior o seu valor, mais baixa a mobilidade e solubilidade e maior o seu potencial de adsorção.

Coeficiente de difusão molecular ou difusidade de compostos orgânicos em ar (D_{ar}) ou em solução aquosa ($D_{água}$) é uma medida do gradiente de concentração, isto é, a diferença entre concentrações de massa dividida por uma distância. A difusão determina-se a partir das leis de Fick.

Tensões interfaciais, esta propriedade resulta da força de atracção entre moléculas na interface de um líquido, sendo essencial para calcular taxas de expansão e o provável ponto no qual o óleo formará emulsões de óleo em água e vice-versa. As tensões interfaciais de óleos crus e derivados dependem da temperatura e do grau de degradação. A tensão interfacial faz com que um líquido ao subir por um tubo capilar (ou meio poroso) forme um menisco. A altura da

ascensão capilar é inversamente proporcional ao raio do tubo (ou poros), o que explica que em materiais mais grosseiros e porosos seja mais elevada.

A polaridade está associada à presença de cargas positivas e negativas na molécula, influenciando no fenómeno de adsorção de espécies químicas e, conseqüentemente, na solubilidade dos constituintes na água subterrânea. Os compostos BTEX e PAH são apolares, ou seja, hidrofóbicos.

Na Tabela 2.1 estão representadas as propriedades físico-químicas das principais fracções que compõe os hidrocarbonetos que apresentam riscos para a saúde humana (Silva, 2008; Movassaghi, 2009; ATSDR, 1999).

Tabela 2.1 - Fracções de hidrocarbonetos com risco para a saúde humana
(Fonte: ASTDR, 1999)

Fracção	Ponto de ebulição (°C)	Peso molecular (g/mol)	Solubilidade (mg/l)	Pressão de vapor (atm)	Constante de Lei de Henry (cm³/cm³)	Log Koc (ml/g)
C₅-C₆ Alifáticos	5.1E+01	8.1E+01	3.6E+01	3.5E-01	3.3E+01	2.9E+00
C_{>6}-C₈ Alifáticos	9.6E+01	1.0E+02	5.4E+00	6.3E-02	5.0E+01	3.6E+00
C_{>8}-C₁₀ Alifáticos	1.5E+02	1.3E+02	4.3E-01	6.3E-03	8.0E+01	4.5E+00
C_{>10}-C₁₂ Alifáticos	2.0E+02	2.0E+02	3.4E-02	6.3E-04	1.2E+02	5.4E+00
C_{>12}-C₁₆ Alifáticos	2.6E+02	1.6E+02	7.6E-04	4.8E-05	5.2E+02	6.7E+00
C_{>16}-C₂₁ Alifáticos	3.2E+02	2.7E+02	1.3E-06	1.1E-06	4.9E+03	8.8E+00
C_{>8}-C₁₀ Aromáticos	1.5E+02	1.2E+02	6.5E+01	6.3E-03	4.8E-01	3.2E+00
C_{>10}-C₁₂ Aromáticos	2.0E+02	1.3E+02	2.5E+01	6.3E-04	1.4E-01	3.4E+00
C_{>12}-C₁₆ Aromáticos	2.6E+02	1.5E+02	5.8E+00	4.8E-05	5.3E-02	3.7E+00
C_{>16}-C₂₁ Aromáticos	3.2E+02	1.9E+02	6.5E-01	1.1E-06	1.3E-02	4.2E+00
C_{>21}-C₃₅ Aromáticos	3.4E+02	2.4E+02	6.6E-03	4.4E-10	6.7E-04	5.1E+00

2.1.5. Toxicologia

Por toxicologia entende-se por estudos sobre efeitos adversos de substâncias químicas em sistemas biológicos, que por consequência provoca uma resposta do organismo (Silva, 2008; Guimarães, 2003).

Todas as substâncias químicas são nocivas, tudo depende da dose para que determinada substância se possa considerar tóxica, isto é, todas as substâncias são um “veneno”, a dose é que diferencia o “veneno do remédio”.

A substância terá que percorrer uma via de exposição até ao Homem, para que possa provocar efeitos neste. Na Tabela 2.2 encontra-se um resumo das principais vias de exposição no ambiente para uso residencial e industrial.

Tabela 2.2 - Vias de exposição típicas para uso de solo residencial e industrial
(Fonte: EPA, 2007 *in* Silva, 2008)

Meio	Uso de solo residencial	Uso de solo industrial
Água subterrânea	Ingestão Oral Inalação de compostos voláteis Absorção dérmica através de banhos Intrusão de voláteis no ar interior	Ingestão oral Inalação de compostos voláteis Absorção dérmica Intrusão de voláteis no ar interior
Água superficial	Uso de solo residencial Ingestão oral Absorção dérmica através de banhos Ingestão a nadar Ingestão de peixe contaminado	Uso de solo industrial Ingestão oral Absorção dérmica
Solo	Uso de solo residencial Ingestão Inalação de partículas Inalação de compostos voláteis Intrusão de voláteis no ar interior Exposição a água subterrânea contaminadas por fugas no solo Ingestão de plantas, carne o lacticínios Absorção dérmica	Uso de solo industrial Ingestão Inalação de partículas Inalação de compostos voláteis Intrusão de voláteis no ar interior Exposição a água subterrânea contaminada por fugas no solo Inalação de partículas de veículos e equipamentos pesados Absorção dérmica apenas por trabalhadores de exterior

A toxicologia tenta identificar os efeitos adversos para a saúde humana, através da determinação do tipo e magnitude do efeito adverso à saúde que é causado pela exposição a um agente tóxico específico. Tenta, também, determinar a dose-resposta, no qual se caracteriza por um processo de avaliação quantitativa da toxicidade, relacionando-se a dose do contaminante que foi recebida com a incidência de efeitos adversos à saúde, numa dada população exposta. (Silva, 2008). Assim, na avaliação da toxicidade utiliza-se a Dose de Referência (*RfD* – Reference Dose) e no Factor de Declive Cancerígeno (*CSFs* – Cancerigen Slope Factor) para efeitos não cancerígenos e cancerígenos, respectivamente (Silva, 2008).

A Dose de Referência (*RfDs*) – é uma estimativa de dose (com uma incerteza típica de uma ordem de grandeza) para uma população genérica (incluindo grupos sensíveis) sem risco ou efeitos danosos durante o tempo de exposição. O Factor de Declive Cancerígeno (*CSFs*) é a inclinação da dose-resposta em situações de baixas doses. Quando a linearidade para baixas doses não se for assumida, é utilizada a inclinação da recta entre o zero e a dose com 1% de risco (Guimarães, 2003).

Assim, assume-se que existe risco carcinogénico se $RC \geq 1E^{-6}$, ou seja, a probabilidade de um indivíduo desenvolver cancro, numa população de 1 milhão de indivíduos, ou de uma forma menos conservadora em que $RC \geq 1E^{-5}$, um caso de cancro por cada 100 mil receptores, sendo cumulativo para os caminhos de exposição e aditivo para os compostos químicos (Guimarães, 2003). Existe risco não carcinogénico ou de perigosidade (P) (Hazard Index) se $P \geq 1.0$, isto é, para valores superiores a 1 existe um efeito não carcinogénico que afecta o desenvolvimento, tamanho ou funcionamento de partes ou a totalidade do corpo, mas não leva ao desenvolvimento de cancro. Caso contrário pode considerar-se que estamos perante uma situação de risco inaceitável (Silva, 2008).

Na Holanda, aceita-se um risco total de $1E^{-4}$ considerando este valor como a soma dos riscos individuais, que serão consequentemente inferiores (Guimarães, 2003).

Algumas substâncias produzem efeitos tóxicos em seres humanos ou para o ambiente, após um único episódio de libertação. Estes efeitos tóxicos são referidos como toxicidade aguda de uma substância perigosa. Outras substâncias produzem efeitos tóxicos em seres humanos ou para o ambiente, após exposição prolongada à substância, o que é chamado de toxicidade crónica (Silva, 2008).

Mesmo quando é conhecida a identidade e composição química do contaminante, os resultados da avaliação do risco para a saúde contêm sempre um grau de incerteza associado, uma vez que a própria composição química do contaminante em causa pode já ter sofrido alterações, por vários motivos, nomeadamente, transformações físicas e/ou químicas decorrentes de interacções entre o contaminante e o meio envolvente onde se insere (Silva, 2008).

De seguida apresenta-se na Tabela 2.3, para as vias de exposição oral e inalação, os valores de referência dos constituintes de TPH, de várias entidades, e os respectivos efeitos sobre a saúde.

Tabela 2.3 - Valores de referência dos constituintes de TPH e efeitos sobre a saúde
(ND – Não disponível) (Fontes: TPHCWG, 1998; ATSDR, 1999; Silva, 2008)

Via de Exposição	Átomos Carbono	TPHCWG (mg/kg/day)	MADEP (mg/kg/day)	ATSDR (mg/kg/day)	Efeito Crítico
Oral			Alifático		

	C5-C8	5	0,04	0,04	Neurotoxicidade
	C9-C18	0,1	0,1	0,1	Variação Peso Fígado
	C19-C32	2	2	2	Granuloma fígado, histiocitose nos linfonodos
	Aromático				
	C6-C8	Benzeno	Cada contaminant e	Cada contaminante	Depende do contaminante
	C9-C16	0,04	0,03	0,004/0,03	Toxicidade p/ pulmões
	C17-C32	0,03	0,03	0,03	Toxicidade p/ rins e fígado
		(mg/m3)	(mg/m3)	(mg/m3)	
Inalação	C5-C8	18,4	0,2	0,7	Neurotoxicidade
	C9-C18	1	0,2	0,3	Alterações químicas no sangue, fígado e variações no peso corporal
	C19-C32	ND	ND	ND	ND
	Aromático				
	C6-C8	Benzeno	Cada contaminant e	Cada contaminante	Depende do contaminante
	C9-C16	0,2	0,05	0,05	Toxicidade p/ rins e fígado, redução peso corporal
	C17-C32	ND	ND	ND	ND

Na inalação para as fracções de C₁₇ – C₃₂ não existe nenhum estudo de referência devido à baixa volatilidade destes constituintes.

No caso particular da gasolina, a toxicidade é equivalente à dos componentes mono-aromáticos solúveis em água, principalmente os hidrocarbonetos aromáticos (Irwin *et al.*, 1997; Nanni, 2003).

A toxicidade do petróleo bruto e dos seus derivados varia bastante em função das características químicas (Nanni, 2003).

A toxicidade do petróleo bruto é interpretada como uma complexa mistura de produtos químicos orgânicos e inorgânicos, mas existem dúvidas em relação à dose-resposta baseadas neste como mistura total (Nanni, 2003). Para contornar este obstáculo, efectua-se uma aproximação química, através de um indicador que resulta na selecção de uma porção da mistura química total, que melhor demonstre em termos de mobilidade e toxicidade. É o caso do BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), PAH (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos).

Segundo a USEPA (Agência de Protecção Ambiental dos E.U.A) o benzeno é classificado como classe A, isto é, carcinogénico. Este é encontrado no petróleo em concentrações de até g/L. As emissões de benzeno ocorrem durante a produção de derivados de petróleo e no

manuseamento de derivados, como a gasolina e solventes industriais, sendo a principal via de exposição a inalação. O efeito mais conhecido da exposição ao benzeno é a depressão da medula, levando à anemia. Sendo carcinogénico, o benzeno tem sido relacionado a casos de leucemia. O risco de cancro pela contribuição do benzeno é muitas vezes superior comparando a outros componentes presentes em derivados de petróleo (Nanni, 2003). Outros TPHs que apresentam maior perigosidade, para além do benzeno, são o tolueno e os xilenos.

O tolueno é encontrado no solo, adsorvido em argilominerais (bentonite e caolinita) matéria orgânica. A capacidade de adsorção do tolueno cresce com a diminuição do pH. A passagem do tolueno da água para o ar é bastante rápida. A sua meia vida para volatilização é de 5 horas (Nanni, 2003).

A exposição aguda de xilenos pode produzir irritações respiratórias, faciais e nos olhos, edema pulmonar, pneumonia química da aspiração, sintomas de náusea, dores de cabeça, fraqueza, vertigem ou euforia, perda de coordenação, coma e morte (Dabney apud Irwin e tal., 1998 *in* Nanni, 2003).

2.1.6. Comportamento dos hidrocarbonetos na subsuperfície

O destino e o transporte de componentes de combustíveis no solo são determinados pelas suas características físico-químicas e pelas condições geoquímicas e hidrogeológicas de um determinado local.

A distribuição dos hidrocarbonetos no solo é afectada por mecanismos e processos de migração, sendo distintos nas zonas saturadas e zonas insaturadas. Uma vez inseridos no solo (por exemplo, fuga de um “*pipeline*”), ocorre infiltração dos hidrocarbonetos e a sua interacção é feita de diversas formas. Os compostos orgânicos podem-se encontrar (Figura 2.2) (EPA, 2006; Sillva, 2008; Taukechi, 2008; Melo, 2010):

- Na fase livre/líquida não aquosa (zona capilar do solo);
- Na fase dissolvida/aquosa (zona saturada do solo);
- Na fase vapor/gasosa (na zona não saturada do solo);
- E na fase residual (na zona não saturada do solo).

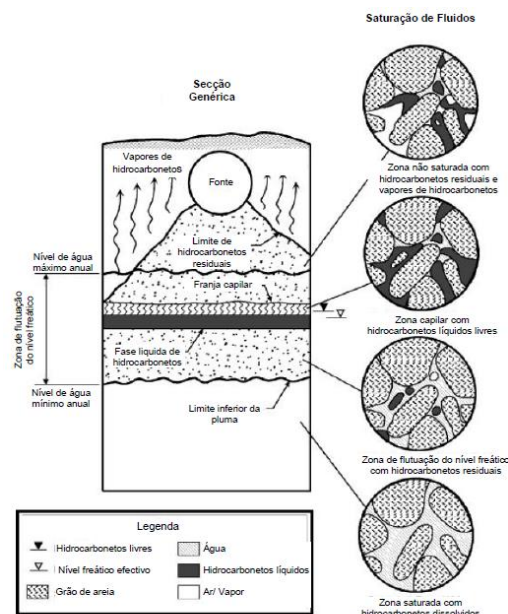


Figura 2.2 - Representação das fases de hidrocarbonetos no solo
(Fonte: adaptado de EPA, 1996)

1 - A fase livre ou líquida não aquosa (NAPL – Non-Aqueous Phase Liquid) nos solos sucede quando a contaminação residual de gasolina atinge a zona não saturada do solo, em contacto com a água de percolação ficando retida devido às forças capilares.

A NAPL é em geral dividida em 2 fases, uma mais leve que a água (LNAPL – Light Non-Aqueous Phase Liquids) e, outra, com densidade maior que a da água (DNAPL – Dense Non-Aqueous Phase Liquids). Os hidrocarbonetos de petróleo presentes em combustíveis como a gasolina, querosene e diesel são LNAPL (Nanni, 2003; EPA, 1996; Silva, 2008).

A quantidade residual de NAPL retida na zona não saturada depende do tamanho das partículas dos grãos que constituem o solo e pelo teor de mistura de solo (ATSDR 1999; EPA, 1996; Silva, 2008; Taukechi, 2008). As tensões capilares restringem a mobilidade da fase livre, ou seja, o movimento tende a seguir percursos onde estas são mais baixas, tais como em material de textura grosseira, sendo maior em solo de grão fino com baixo teor de mistura (EPA, 1996; Silva, 2008). Os hidrocarbonetos, posteriormente, terão uma dispersão horizontal, devido às camadas de materiais de granulometria fina, que têm uma condutividade hidráulica baixa (Taukechi, 2008). Quando existir mais do que um fluido, quer seja ar, água e hidrocarbonetos estão presentes num meio poroso, estes competem pelo espaço poroso, reduzindo a permeabilidade relativa do meio e a mobilidade do fluido (EPA, 1996; Silva, 2008), sendo que 50% dos vazios do solo ficam por preencher (Nanni, 2003). Assim que o NAPL fica retido no solo, os contaminantes podem ser transportados para as águas subterrâneas através da solubilidade de compostos específicos através da infiltração de água. A taxa a que a água pode dissolver os compostos em lixiviados, pela água de percolação, é determinado pelo rácio

gasolina/água, pelo coeficiente de partição (K_{oc}) e pela área de contacto interfacial (ATSDR, 1999; Taukechi, 2008).

Existirá, no entanto, uma fase residual, que diz respeito à quantidade de hidrocarbonetos que fica retida no solo devido às forças capilares, tornando-se uma fonte de contaminação para a água subterrânea através de processos de lixiviação e fonte de volatilização da fase residual para a fase vapor do solo.

Nesta fase, os hidrocarbonetos ao alcançarem a franja capilar removem a água dos poros, dando origem à criação de uma pluma de contaminação, com rumo a jusante devido ao efeito de gravidade e seguindo a direcção da água subterrânea. A dispersão que se verifica perto do topo da franja capilar, é inicialmente mais rápida relativamente ao movimento da água subterrânea abaixo do nível freático, porque a velocidade inicial do movimento é controlada pela carga hidráulica da fase livre e não pela água subterrânea (Taukechi, 2008; Nanni, 2003, ATSDR, 1999). Nesta fase, mudanças constantes no nível da água dão origem a uma dispersão vertical dos contaminantes, originando zonas de fase residual, como se observa na Figura 2.3 (Taukechi, 2008). A passagem dos contaminantes da fase livre para as demais dá-se através de um interface de transição de espessura variável, dependente de factores como viscosidade do produto, disponibilidade de oxigénio, porosidade do solo e, ainda, o tempo decorrido desde o vazamento, etc (Nanni, 2003).

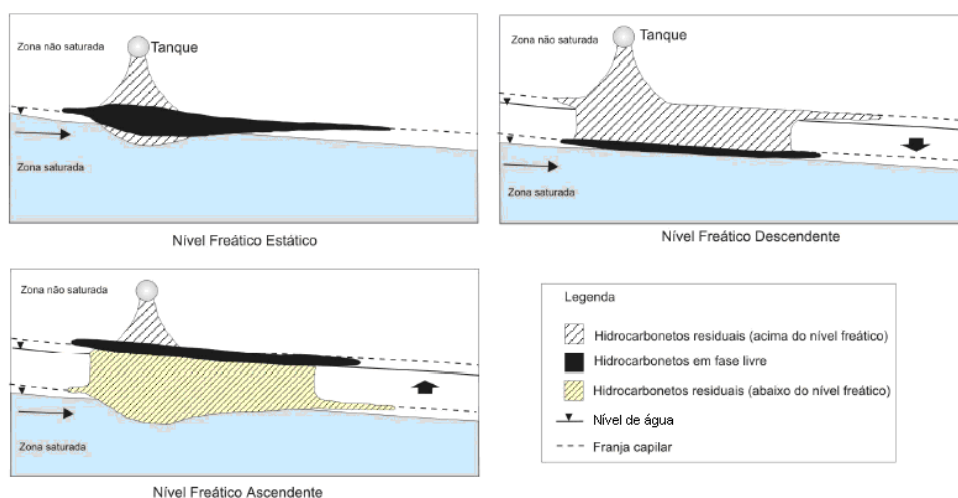


Figura 2.3 - Propagação de hidrocarbonetos devido às oscilações do nível freático
(Fonte: adaptado de Scwille, 1998 in Guiger, 2000 in Taukechi, 2008)

2 - A fase dissolvida resulta do contacto da água e os compostos orgânicos líquidos que se encontram no solo, sendo encontrada na água do solo e em forma de película nas partículas sólidas. Decorre da dissolução, essencialmente de MTBE, e de fracções emulsionadas de hidrocarbonetos que possuem maior mobilidade e fraca viscosidade (por exemplo, gasolina) dissipando-se abaixo do nível freático (Taukechi, 2008; Nanni, 2003). Em geral, os hidrocarbonetos líquidos movimentam-se na mesma direcção que as águas subterrâneas, mas a

uma taxa inferior, devido à maior viscosidade dos hidrocarbonetos (com exceção de gasolina) e menor permeabilidade relativamente ao meio poroso (Silva, 2008) (Figura 2.4).

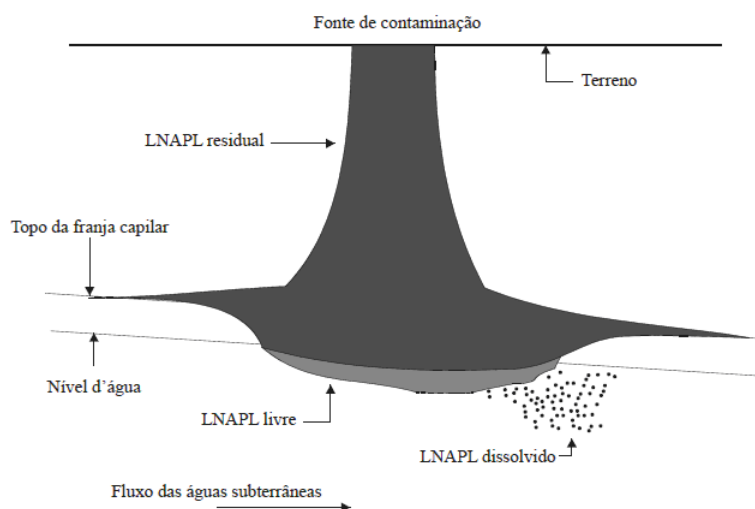


Figura 2.4 - Fases de contaminação para LNAPLs
(Fonte: adaptado de Nanni, 2008)

As concentrações de compostos orgânicos dissolvidos em água e a quantidade de transferência para o sistema de água subterrânea variam em função da profundidade do nível da água, condutividade hidráulica, recarga dos aquíferos, oscilações do nível freático, velocidade da água subterrânea, temperatura da água, concentrações de compostos de interesse na fase NPAL e propriedades físico-químicas de cada constituinte da mistura (por exemplo, solubilidade em água), estando, desta forma, mais condicionada à fase residual, onde estes processos são mais intensos. Em ambientes anóxicos é inibida a dissolução de hidrocarbonetos e a fase dissolvida, ficando, apenas a parte superior de aquíferos livres afectadas (Taukechi, 2008; Nanni, 2003, ATSDR 1999). Existem diferentes cenários, dependendo das oscilações do nível freático, que podem ocorrer nas diferentes fases. No caso de rebaixamento do nível freático, uma franja de LNAPL irá aderir aos solos como fase residual, ficando mais exposta a ambientes de maior oxigenação e consequentemente maior degradação. Em caso de subida do nível freático, a franja de LNAPL, ficará sempre por baixo, como mostra a Figura 2.5 (Nanni, 2003).

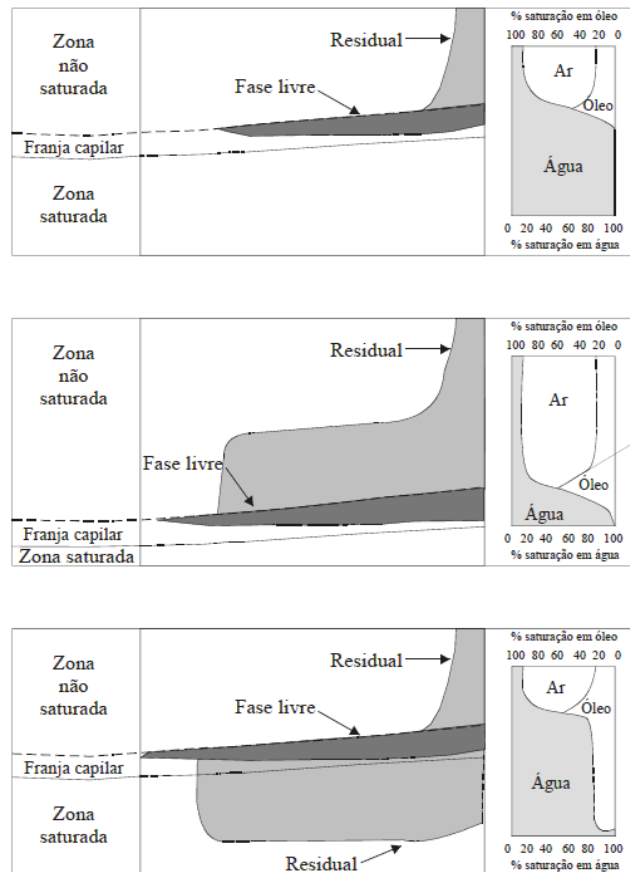


Figura 2.5 - Efeitos da oscilação do nível freático na distribuição de LNAPL

(Fonte: adaptado de Fetter, 2003 in Nanni, 2003)

3 - Na fase vapor, os hidrocarbonetos resultam, principalmente, da volatilização dos hidrocarbonetos residuais em fase líquida e, em menor escala a partir da fase dissolvida presente na água do solo (Taukechi, 2008; Day *et al*, 2001; Nanni, 2003). A adsorção da fase vapor está directamente ligada à área superficial das partículas que compõem o solo, ou seja, argilo-minerais, óxidos/hidróxidos e matéria orgânica. À medida que o volume de água aumenta, a área superficial dos sólidos disponíveis diminui. Assim, um solo poroso com baixo conteúdo volumétrico de água pode adsorver mais hidrocarbonetos em fase de vapor que um solo relativamente húmido (Taukechi, 2008). Os hidrocarbonetos na fase vapor migram de áreas de maior pressão para áreas de menor pressão, sendo muito móveis e podem migrar grandes distâncias, através de trajectos preferenciais de fluxos (por exemplo, fissuras, camada de areia, e redes de tubagens de infra-estruturas) (Silva, 2008). Os factores que influenciam a volatilização dos hidrocarbonetos da fase livre ou dissolvida, bem como a mobilidade, são as propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos de entre as quais, pressão de vapor, constante de Henry, densidade, peso molecular, coeficientes de partição, coeficiente de difusão molecular, além das características hidrogeológicas do meio. Os vapores dos hidrocarbonetos são mais densos do que o ar e, consequentemente, podem acumular-se em estruturas subterrâneas confinadas, tais como garagens, esgotos, ocasionando risco de explosão (Taukechi, 2008; Silva, 2008).

Relativamente à solubilidade, os componentes de hidrocarbonetos mais solúveis irão dissolver-se nas águas subterrâneas (Silva, 2008).

4 - A contaminação residual de gasolina na zona não saturada pode estar sobre a forma de fase vapor devido ao particionamento de NAPL para a fase vapor. Os contaminantes vão, também, ser divididos entre a fase aquosa e a fase vapor. A contaminação na fase vapor pode ser transportada para a atmosfera, através da volatilização, ou pode ser difundida literalmente se ficar retida na zona não saturada. A contaminação na fase vapor pode contribuir para a contaminação da água subterrânea pela infiltração de água ou flutuações no nível freático. A volatilização e solubilização das fracções mais leves, isto é, com menor peso molecular e menor pressão de vapor, tendem a tornar a restante massa de hidrocarbonetos mais densa e menos móvel (EPA, 1996; Silva, 2008; ATSDR, 1999).

2.1.6.1. Mecanismos de transporte de contaminantes orgânicos

As características químicas e físicas dos contaminantes estão na origem do seu comportamento no solo. A dimensão e a taxa de migração dos hidrocarbonetos dependem, em parte, das propriedades do solo no qual eles são libertados. O solo pode ser de origem natural (por exemplo, material geológico sedimentar, rochas) ou de origem antropogénica, no caso de ter sido preenchido por outros materiais resultantes de actividade humana (por exemplo, material de aterro). Para determinar os trajectos possíveis de migração e respectivos tempos é necessário caracterizar o tipo e distribuição da geologia do local afectado. A porosidade e permeabilidade são as propriedades mais importantes do material geológico, uma vez que, a porosidade caracteriza a capacidade de armazenar fluídos, e a permeabilidade a de transportar fluídos (EPA, 1996; Silva, 2008).

Para o estudo dos hidrocarbonetos no solo, os principais processos de transporte de contaminação em águas subterrâneas e solos incluem a advecção/volatilização, difusão, dispersão/lixiviação, dissolução, adsorção e biodegradação, bem como processos de degradação fotoquímica, microbiana, química e de metabolismo fazendo alterar a sua estrutura química (Pierzynski *et al.*, 2000 *in* Silva, 2008). Assim, é possível prever a mobilidade e a degradação dos hidrocarbonetos no local afectado pelos processos de transferência e de degradação a que estão sujeitos (Nanni, 2003; Silva, 2008).

Na Tabela 2.4 estão referidos os processos de transferência e degradação que afectam o movimento e o destino dos compostos orgânicos. Transferência diz respeito aos processos que movimentam os compostos orgânicos sem alterar a sua estrutura e que, por degradação, os processos que alteram a estrutura dos compostos orgânicos.

Tabela 2.4 - Movimento e destino dos compostos orgânicos no ambiente
(Fontes: Pierzynski *et al.*, 2000 in Silva, 2008; Nanni, 2003)

Processo	Consequência	Factores
Transferência		
Movimento físico	Movimento do composto orgânico devido à acção do vento	Velocidade do vento; dimensão das partículas do composto orgânico; distância a objectos físicos.
Volatilização	Perda do composto orgânico devido a evapotranspiração através do solo, plantas ou ecossistema aquático.	Pressão de vapor; velocidade do vento; temperatura.
Adsorção	Remoção do composto orgânico por interacção com plantas, solo e sedimentos através do retardamento no avanço do contaminante.	Tipo e teor de argila e de matéria orgânica.
Absorção	Extracção do composto orgânico pelas raízes das plantas ou ingestão animal.	Transporte através de membranas celulares; tempo de contacto e susceptibilidade.
Lixiviação	Deslocação do composto orgânico horizontal ou verticalmente pelo solo. Principal responsável pela diluição de contaminantes e a sua eficácia depende das características físicas do contaminante	Teor de água; macroporos; textura do solo; teor e tipo de argila e de matéria orgânica; quantidade e intensidade de precipitação; irrigação.
Erosão	Movimentação do composto orgânico por acção da água ou vento.	Precipitação; velocidade do vento; tamanho das partículas de argila e de matéria orgânica com compostos orgânicos adsorvidos a essas partículas
Biodegradação		
Fotoquímico	Colapso do composto orgânico por absorção de raios solares (ultravioletas).	Estrutura do composto orgânico, intensidade e duração da radiação solar; exposição.
Microbiano	Degradação do composto orgânico por microorganismos.	Factores ambientais (pH, humidade, temperatura); nutrientes; teor em matéria orgânica.
Químico	Alteração do composto orgânico por processos químicos tais como hidrólise e reacções redox.	Elevado e baixo pH, alguns factores como a degradação microbiana.
Metabolismo	Transformação química do composto orgânico após ser absorvido por plantas ou animais.	Capacidade de ser absorvido, metabolismo do organismo; interacções dentro do organismo.

O mecanismo que mais influência no transporte da contaminação da zona não saturada para a água subterrânea é a solubilidade da contaminação que resulta da infiltração da água na zona não saturada. A solubilidade dos contaminantes e a divisão dos compostos controla o transporte das várias fases para a fase aquosa (ATSDR, 1999).

A incorporação de um componente sólido na fase líquida designa-se dissolução. A solução dos hidrocarbonetos tem tendência a ocorrer nos poros na zona vadosa, tal como na zona saturada, abaixo do nível freático (ATSDR, 1999). A permanente infiltração de água nos solos afectados pela contaminação acaba por dissolver os componentes mais voláteis do

contaminante que se encontra de forma residual nos solos. A solubilidade em água é, provavelmente, a propriedade mais importante na divisão dos componentes orgânicos entre o contaminante e a água. Por exemplo, o MTBE é mais solúvel em água do que o BTEX devido à sua enorme volatilidade (ATSDR, 1999). Quanto maior for a solubilidade dos componentes, maior será a dissolução da massa de hidrocarbonetos nas águas subterrâneas, quer acima, quer abaixo do nível freático (EPA, 1996). A solubilidade é expressa em miligramas de produto químico puro que podem ser dissolvidas num litro de água sob condições padrão de 25°C e à pressão de uma atmosfera (ATSDR, 1999). A solubilidade diminui, geralmente, com o aumento do peso molecular dos compostos de hidrocarbonetos. Para compostos com pesos moleculares semelhantes, os hidrocarbonetos aromáticos são mais solúveis em água comparativamente aos hidrocarbonetos alifáticos, e os alifáticos ramificados são menos solúveis em água do que os alifáticos de cadeia linear (ATSDR, 1999). Os compostos da gasolina com maior solubilidade são removidos em primeiro lugar, o que origina o aumento da concentração relativa de compostos da mistura de gasolina que apresentam menos solubilidade. Os compostos restantes são consequentemente lixiviados, resultando no aumento da concentração destes compostos na água (Dahmani *et al.*, 1993 in Nanni, 2003).

A volatilização dos hidrocarbonetos naturais e sintéticos, em sistemas aquíferos, ocorre na zona vadosa, e é responsável pela sua transferência do meio aquático e terrestre para a atmosfera. Este processo depende dos seguintes factores (Pierzynski *et al.*, 2000 in Silva, 2008):

- Propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos (concentração, solubilidade, pressão de vapor, estrutura e natureza do grupo funcional e características de adsorção e absorção);
- Interações com sólidos suspensos e sedimentos;
- Propriedades físicas da água (profundidade, velocidade e turbulência);
- Propriedades da interface água-atmosfera;
- Propriedades do solo (composição do solo, porosidade, densidade, teor e tipo de matéria orgânica e argila); e
- Factores ambientais (tais como, temperatura, humidade e velocidade do vento).

Ao longo do tempo tende a existir equilíbrio entre as concentrações de ar nos espaços vazios (poros) na zona vadosa para um determinado contaminante. A temperatura é a variável que controla, para um componente volátil, a tendência para a fase líquida ou para a fase vapor (Day *et al.*, 2001; ATSDR, 1999). O tempo médio de volatilização dos hidrocarbonetos permite compreender o seu potencial impacto no ambiente, nomeadamente no que se refere à transferência do contaminante, isto é, quanto maior for o tempo médio de volatilização do contaminante, menor será a sua capacidade de transferência para a atmosfera (Silva, 2008).

A volatilização e a condensação são processos complementares no intercâmbio de componentes voláteis entre a água e o ar. O processo de volatilização resulta, nos compostos químicos com peso molecular mais baixo, no movimento água – ar. A condensação destes mesmos compostos tem o movimento inverso. Estes movimentos processam-se na zona vadosa e na franja capilar. O equilíbrio, determinado pela constante Henry, resulta do relacionamento da pressão de vapor, solubilidade e do peso molecular, sendo frequentemente usada para avaliar o destino ambiental dos compostos orgânicos no solo (ATSDR, 1999).

Os processos de absorção e adsorção podem afectar a bioactividade, a persistência, a biodegradabilidade, a lixiviação e a volatilização dos hidrocarbonetos, contribuindo para a redução da mobilidade do composto em causa. A presença de argila e matéria orgânica funcionam como uma barreira à dispersão de hidrocarbonetos devido à sua capacidade de adsorção principalmente de hidrocarbonetos não polares (Pierzynski *et al.*, 2000 *in* Silva, 2008).

A adsorção da gasolina pela matriz do solo reduz a quantidade de contaminantes transportados pela água subterrânea, reduzindo as concentrações na água subterrânea atrasando o transporte do contaminante. A adsorção, sendo um fenómeno que se verifica à superfície, depende directamente da área de superfície e das cargas eléctricas existentes no solo. A quantidade de matéria orgânica no solo tem sido fortemente correlacionada com a adsorção de químicos orgânicos (Dahmani *et al.* 1993 *in* Nanni, 2003).

Quanto melhor for o conhecimento dos processos de transferência e degradação (actividades microbianas) aos quais os contaminantes estão sujeitos no solo melhor serão aplicadas as técnicas de remediação. As actividades microbianas podem-se classificar consoante o destino dado ao contaminante (Silva, 2008):

- Biodegradação – o contaminante é utilizado como substrato de crescimento;
- Cometabolismo – o contaminante é transformado por reacções metabólicas, sem ser usado como fonte de energia;
- Acumulação – o contaminante é incorporado nos microorganismos;
- Polimerização – o contaminante é ligado a outro composto orgânico; e
- Efeitos secundários da actividade microbiana – o contaminante é transformado por efeitos secundários (por exemplo: pH e redox).

De todos os processos de degradação microbiana, em solo ou em água, a biodegradação é a responsável pela transformação dos hidrocarbonetos. Esta representa a transformação de certos componentes orgânicos em CO₂ e H₂O, na presença de microrganismos abaixo da superfície. A biodegradação colabora com a aceleração dos processos de degradação, já que as parcelas de hidrocarbonetos são transformadas em ácidos orgânicos ou são totalmente oxidadas, sendo mais favorecida com a presença de bactérias heterotróficas e actinomicetas, algumas autotróficas, fungos e protozoários, ocorrendo quer em condições anaeróbias quer aeróbias (Pierzynski *et al.*,

2000 *in* Silva, 2008). Em ambientes aeróbios e com maior disponibilidade de oxigénio, a atenuação é mais efectiva, sendo possível degradar os PAH em produtos não tóxicos em CO₂ e H₂O (mineralização) ou assimilar estes à biomassa microbiológica sem transferir para o meio (ATSDR, 1999). Em condições anaeróbicas, o fluxo das águas subterrâneas e a renovação destas no ambiente influencia os níveis de oxigénio, sendo os níveis de oxigénio inferiores às condições aeróbias, torna-se um processo de degradação lenta dos contaminantes. Quando existe muita actividade bacteriológica a degradação é mais rápida, e, assim, as plumas de contaminação tendem a ficar estagnadas espacialmente (Nanni, 2003). A taxa de degradação de hidrocarbonetos depende da composição química do produto libertada para o ambiente, bem como factores ambientais. Normalmente, os hidrocarbonetos de cadeia linear e compostos aromáticos são degradados mais rapidamente do que os compostos alifáticos altamente ramificados (ATSDR, 1999). Os compostos aromáticos da cadeia C₁₀ – C₂₂ são os mais facilmente biodegradáveis; os compostos da gama C₅ – C₉ são biodegradáveis em baixas concentrações por alguns microrganismos, mas são mais rapidamente volatilizáveis não se encontrando na maioria dos ambientes; na gama C₁ – C₄ são biodegradáveis apenas por um pequeno conjunto de microrganismos; por último, todos os compostos aromáticos acima de C₂₂ não são degradados por microrganismos (ATSDR, 1999).

Todas as transformações biológicas são afectadas pela temperatura. À medida que a temperatura aumenta, a actividade biológica tende a aumentar até certo ponto. A presença de óleo deve aumentar a temperatura do solo, particularmente na superfície. A cor escura aumenta a capacidade de adsorção de calor por mais radiação. A temperatura óptima para ocorrer biodegradação situa-se entre os 18° C e os 30° C (ATSDR, 1999).

Os mecanismos de advecção, dispersão e difusão (lixiviação) são responsáveis pela disseminação longitudinal e transversa dos contaminantes, de acordo com a direcção do fluxo (Figura 2.6). Assim, as zonas envolventes de plumas tendem a ter formas alongadas segundo a direcção predominante do fluxo das águas subterrâneas (Nanni, 2003).

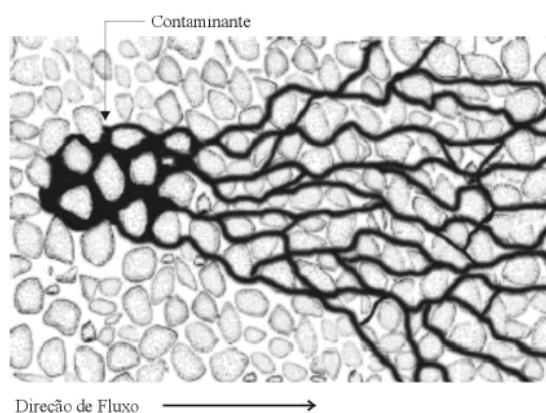


Figura 2.6 - Transporte de contaminantes nos poros dos solos com diminuição das concentrações ao longo da trajectória de fluxo

(Fonte: adaptado de Atmadja & Bagtzoglou, 2001 *in* Nanni, 2003)

As propriedades físicas dos fluídos mais importantes para a recuperação da fase livre e migração são a densidade, a viscosidade e a tensão superficial (EPA, 1996; Silva, 2008).

A densidade determina a tendência da fase livre se acumular acima do nível freático ou de se afundar para a parte inferior do aquífero. A maioria dos contaminantes em hidrocarbonetos tendem a acumular-se acima do nível freático, devido à sua baixa densidade (EPA, 1996; Silva, 2008).

A viscosidade é um factor que controla a mobilidade e a recuperação dos hidrocarbonetos líquidos, onde fluidos mais viscosos são mais resistentes ao fluxo que fluidos de menor viscosidade, onde por exemplo a gasolina flui mais rápido porque é menos viscosa do que o gasóleo (EPA, 1996; Silva, 2008).

A tensão superficial determina a facilidade com que o material geológico humidifica e também controla (através do tamanho dos poros) a altura da elevação capilar no meio poroso, onde as partículas mais finas retêm mais a fase livre (saturação residual) do que as mais grosseiras. As três propriedades estão inversamente relacionadas com a temperatura (EPA, 1996; Silva, 2008).

2.2. Modelação Matemática

2.2.1. A importância da geoestatística no estudo da contaminação dos solos

Segundo Soares (2000), a geoestatística é uma vertente da estatística que efectua estudos que envolvem problemáticas associadas a variações no espaço e no tempo, e tem como objectivo efectuar uma caracterização da distribuição espacial e/ou temporal de grandezas medidas, que definem a quantidade e qualidade dos recursos naturais, apresentando incertezas ao nível local e global, com base em informações que permitam a caracterizar a heterogeneidade do meio, a densidade, e efectuar um zonamento da informação disponível.

A análise geoestatística fornece uma ferramenta poderosa com a possibilidade de quantificar a continuidade espacial da grandeza do fenómeno em estudo, de criar modelos de interpolação espacial com base na variabilidade estrutural, e modelos de simulação estocástica que melhoraram as capacidades de previsão e de tomada de decisão através da avaliação de incertezas espaciais e temporais, surgindo pela necessidade que os geólogos têm na modelação de georecursos (Noppé, 1994; Soares, 2000; Bragança, 2010).

Na tomada de decisões, só o conhecimento das áreas contaminadas e a incerteza não são suficientes para a construção de um projecto válido de remediação. A decisão deverá ser tomada com base na avaliação de risco e nos seus custos associados. No caso dos custos, se estes

tomarem a forma de funções não lineares de concentração de substâncias tóxicas ao ser humano e ambiente então a incerteza deverá ser quantificada no espaço dos custos de remediação (Horta e Soares, 2010).

A contaminação de solos pode ser considerada um fenómeno que se distribui espacialmente de um modo não aleatório. No entanto, o meio envolvente (o solo) pode ser de tal modo heterogéneo, que torna o fenómeno espacial (contaminação) estruturado. Outra característica importante no estudo de contaminação de solos é facto da quantidade de informação disponível ser escassa, implicando determinada incerteza perante o conhecimento global do fenómeno espacial. Esta incerteza resulta não só da escassez de informação como também do maior ou menor grau de aleatoriedade do fenómeno espacial (Bragança, 2010).

Em geoestatística representam-se modelos que apresentam distribuição espacial das variáveis. Os modelos ou imagens criadas são uma classe de modelo científico, devendo possuir propriedades que reflectam os atributos da realidade que estamos a representar através do modelo. No caso da contaminação de solo por hidrocarbonetos, a geoestatística é importante porque permite verificar a distribuição espacial dos contaminantes em estudo. No caso de não ser possível representar toda uma área contaminada, através de um número limitado de amostras, efectua-se a caracterização do contaminante com algum grau de erro ou incerteza associada. Para colmatar algumas lacunas ainda poderão ser introduzidas variáveis secundárias (*hard* ou *soft*), com o objectivo de otimizar custo de um plano de amostragem sem comprometer os resultados (Roxo, 2011).

Os modelos em geoestatística resultam da associação do comportamento da variável em estudo com fundamentos teóricos de matemática e estatística, através de modelos probabilistas.

Em geoestatística existem dois métodos de avaliação, nomeadamente estimação e simulação. Os primeiros baseiam-se no formalismo de Krigagem e tentam obter uma imagem média do comportamento da variável ou fenómeno em estudo. Ao estimador de Krigagem pode-se incrementar informação secundária originado vários sub-tipos de Krigagem, tal como Co-Krigagem, Co-Krigagem localizada, Krigagem com deriva externa, aplicados a variáveis do tipo categórico (Krigagem da Indicatriz e Krigagem Multifásica) ou a variáveis do tipo contínuo.

Os modelos de simulação têm como objectivo obter um conjunto de imagens equiprováveis que no seu todo quantificam a incerteza global e local. Qualquer uma destas abordagens necessita de ser validada numa fase posterior, mediante o cruzamento dos resultados obtidos com os dados das amostras e o conhecimento pericial e científico do sistema que se está a estudar (Roxo, 2011).

Dos vários modelos existentes (físicos deterministas, deterministas de inferência espacial, probabilistas ou estocásticos, por exemplo), o modelo probabilista é o mais adequado no estudo de contaminação de solos, nomeadamente hidrocarbonetos. Estes permitem o conhecimento do comportamento espacial e/ou temporal dos fenómenos no meio em que ocorrem, permitindo o

cálculo da incerteza associada ao fenómeno estudado. Estes modelos permitem ainda, quantificar as características de um fenómeno espacial estruturado, implementando as grandezas dos fenómenos no espaço não amostrado a partir de informação disponível (Bragança, 2010).

2.2.2. Variografia e ajuste de modelos teóricos

O variograma caracteriza a relação espacial da variável em função das distâncias entre os vários pontos amostrados. É calculado pela semi-soma do quadrado (ou variância) das diferenças entre os valores de todos os pares de pontos separados por vector de distância h , segundo uma direcção específica. A expressão geral para o cálculo do variograma experimental, que permite descrever quantitativamente a variação no espaço de um determinado fenómeno, é:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [Z(x_i) - Z(x_i + h)]^2$$

Onde:

$\gamma(h)$ – Função variograma

h – Distância entre amostras

$N(h)$ – o número de pares de pontos separados de h e alinhados segundo a direcção do vector h

$Z(x)$ – Valor da variável medida na suposição x ;

$Z(x+h)$ – Valor da variável medida na posição $x + h$.

Os variogramas têm como principais objectivos:

- Identificar a área de influência média das amostras;
- Critério de selecção das amostras mais próximas;
- Identificar anisotropias;
- Perceber direccionalmente o fenómeno em estudo;
- Permitem ponderar as amostras numa estimação por Krigagem.

Se existisse medições para todos os locais possíveis de amostra, poder-se-ia determinar o “variograma verdadeiro” de um determinado local, ou seja, a variância de todos os pares de pontos satisfazem cada combinação de distâncias e direcções. Na prática, com dados limitados, calcula-se os desvios para grupos de pares de medidas em intervalos de classe de distância e direcção semelhantes.

Os variogramas experimentais são calculados por direcções, com tolerâncias angulares máximas; se a tolerância angular for $\pm 90^\circ$ o variograma é calculado para todas as direcções e

tem a designação de variograma omnidireccional. O cálculo dos variogramas experimentais, para várias direcções em simultâneo, permite a análise e detecção de anisotropias, isto é, comportamentos espaciais diferenciais por direcção.

Se o comportamento dos variogramas for semelhante para todas as direcções diz-se que a variável em estudo é isotópica. Aos variogramas experimentais, calculados para uma ou várias direcções, ajustam-se modelos teóricos para se obter uma função teórica média que interpole da melhor forma os pontos do variograma experimental.

A melhor forma de ajustamento é quase sempre o ajustamento manual. Veja-se que esta é a única etapa de um modelo geoestatístico onde se pode intervir decisivamente no modelo com o conhecimento pericial da variável. A obtenção de um variograma experimental bem definido é a base sobre a qual as restantes técnicas de geoestatística assentam. Os parâmetros do semivariograma (efeito pepita, anisotropia de orientação) permitem refinar os procedimentos de amostragem, estimar os erros, graus de confiança. O modelo de variograma é a sua interpretação da estrutura de correlação espacial do conjunto de dados da amostra. Ele controla a forma que os pesos da Krigagem são atribuídos a amostras durante a interpolação e, consequentemente, controla a qualidade dos resultados. Todos os métodos de interpolação supõem que algum tipo de correlação espacial está presente, isto é, eles assumem que uma melhor medição locais mais próximos e menos em pontos mais distantes (Noppé, 1994).

Para ajustar os pontos do variograma é necessário utilizar funções adequadas que passem pelos pontos calculados do variograma experimental. Uma das limitações é que o modelo teórico seja sempre definido como positivo. De seguida, traça-se um gráfico com os desvios em função da distância para uma direcção específica, e encaixar uma curva de modelo no gráfico (que convém que seja atenuada), o modelo é assumido como sendo uma aproximação do variograma verdadeiro.

O semivariograma experimental define o grau de correlação entre os pontos de dados, e se não existir nenhuma correlação clara a partir dos dados disponíveis, então os estatísticos básicos irão fornecer as respostas à maioria das perguntas, mas não será apropriado para casos de estudo de continuidade espacial (Noppé, 1994).

Existem várias funções teóricas das quais as mais utilizadas têm a designação de modelo esférico (polinómio do 3º grau) ou modelo exponencial. Quaisquer umas destas funções dependem de 3 parâmetros:

C – patamar;

a – amplitude e,

C_0 – efeito pepita.

O patamar corresponde à ordenada onde os valores do variograma estabilizam. Se o variograma não exibir anisotropias zonais o patamar corresponde à variância dos dados em

estudo. Depois de ajustados os variogramas, por direcção ou global, pode-se passar à estimação por Krigagem propriamente dita. A estimação permite quantificar o valor médio de uma variável por ponderação das amostras mais próximas em função da proximidade filtrada pela função variograma.

A amplitude quantifica a distância a partir da qual deixa de existir correlação entre os valores da variável, $Z(x)$, atingindo o patamar, ou seja, é a distância máxima da correlação entre as amostras.

No efeito de pepita a correlação nunca chega a zero, porque na prática há um valor mínimo de h entre as amostras para o qual pode ser quantificado o valor de $Y(h)$. Assim que o valor de $Y(h_{min})$ é elevado, significa que existe grande variabilidade à pequena escala, ou seja, para menores distâncias o valor pode não tender para 0 enquanto o h tende para 0. Segundo Soares (2000), significa que na realidade existe uma descontinuidade no andamento do variograma a uma escala mais reduzida que não é captada pelas amostras, isto é, entre $h = 0$ e h_{min} . Nestas circunstâncias o modelo teórico é ajustado ao variograma por uma ordenada na origem igual a uma constante C_0 chamado de “efeito de pepita” que mede a variabilidade correspondente a uma pequena escala não abrangida pela malha de amostragem, como foi referido anteriormente, e a variabilidade à escala da amostra induzida por erros não sistemáticos de amostragem.

No estudo de um fenómeno de contaminação por hidrocarbonetos é essencial analisar o comportamento espacial da contaminação. Através de vários valores de h , no semivariograma, é possível medir a variável aleatória (Bragança, 2010).

No fim procede-se, então, à modelização dos diferentes valores do variograma baseados no conjunto de amostras representativas da área de estudo, através de uma função geral que permita quantificar a continuidade espacial da variável aleatória, representada por uma curva média, com o objectivo de modelizar e sintetizar os principais padrões de continuidade espacial representativos do fenómeno em estudo num modelo único e coerente de variograma, sendo por isso muito importante (Soares, 2000).

Para um estudo mais exacto de um variograma é-lhe ajustado um modelo matemático teórico, sendo de extrema importância no estudo geoestatístico, efectuando-se a síntese das características dos fenómenos, através de um único modelo coerente. Esses mesmos modelos podem ser: Esférico, Exponencial e Gaussiano. Existe no entanto a condição de que o mesmo modelo tem que ser ajustado a todas as direcções em estudo.

O modelo Esférico é linear na origem, em função dos parâmetros “ a ” e “ C ” descritos anteriormente.

O modelo Exponencial é utilizado para pequenas distâncias existentes entre diferenças de teores mas depois mantém-se, e caracteriza-se por crescer junto da origem de um modo mais

rápido que o modelo esférico, as estruturas apresentam uma maior continuidade espacial, isto é, maiores prolongamentos resultantes das maiores correlações espaciais a grandes distâncias.

O modelo Gaussiano é o oposto do modelo exponencial, sendo bastante mais regular e contínuo, denunciando um crescimento lento com um comportamento parabólico na origem.

Neste estudo foram utilizados os modelos esférico e exponencial, visto serem aqueles que melhor representavam os dados experimentais.

2.2.3. *Estimação Geoestatística*

A estimação é um método clássico de inferência espacial características médias de uma determinada variável, através da interpolação de valores amostrados, que permite inferir valores, no mesmo suporte, em localizações não amostradas. Estes modelos visam caracterizar espacialmente a morfologia de um corpo onde se verificam valores extremos de um atributo. Trata-se de uma forma suavizada sem a variabilidade espacial medida pelas diferentes amostras (Soares, 2000).

Neste trabalho utilizaram-se a krigagem normal e krigagem da indicatriz como métodos de estimação, sendo estes métodos estocásticos, i.e. baseados em funções puramente estatísticas que têm associado um determinado nível de incerteza.

A estimação deverá reflectir a maior ou menor “proximidade” estrutural das amostras em relação ao ponto a estimar (variância de estimação mínima), e possuir um efeito desagregador de eventuais agrupamentos preferenciais (*clusters*) de amostras – não enviesamento (Soares, 2000).

O primeiro critério implica que a média dos estimadores numa determinada área seja igual à média dos valores reais. O segundo critério diz que a média do quadrado dos desvios deve ser mínima, o que significa que quanto mais dispersa for a nuvem dos valores estimados vs valores reais, maior será a imprecisão do estimador (Bragança, 2010).

Ao processo de estimação geoestatística está sempre associada um tipo de incerteza – incerteza local – que se define como sendo a probabilidade de um determinado valor localizado na posição tomar um valor diferente (Bragança, 2010).

A estimação geoestatística é feita por intermédio de um algoritmo de interpolação linear – a krigagem, e usa informação a partir do variograma para encontrar os pesos óptimos a serem associados às amostras com valores conhecidos, que irão estimar localizações desconhecidas. É entendida como uma análise de regressão que procura minimizar a variância estimada a partir de um modelo prévio, que leva em conta a dependência estocástica entre os dados distribuídos no espaço (Soares, 2000).

2.2.4. Krigagem Normal ou Estimação Linear

Através da Krigagem pode-se obter uma previsão do valor pontual de uma variável regionalizada num local específico dentro do espaço geométrico, tratando-se de um procedimento exacto de interpolação que tem em consideração todos os valores observados. Para além disso, a Krigagem fornece em geral estimativas não tendenciosas e com variância mínima, através da uma média ponderada dos valores da amostra dentro de uma vizinhança local, elipsóide ou centrada. Assim, a Krigagem reúne diversos tipos de estimação, neste caso é utilizada a Krigagem Normal e a Krigagem da Indicatriz. Na Krigagem Normal é possível efectuar estimativas de proporções para determinados valores que se encontram abaixo ou acima de certo nível, neste caso de contaminação com base em valores de referência (*Guideline for Use At Contaminated Sites in Ontário, 2011*), isto é, a variável resulta da aplicação da função não linear $f(z) = 0$ ou 1 , necessitando dados suficientes disponíveis para efectuar uma boa estimativa da média. Modela a construção de uma função de distribuição de probabilidades acumuladas para a estimativa de distribuições espaciais (USEPA, 1991; Lima *et al.* 2012.).

O número de amostras necessárias para a Krigagem está relacionado com o valor do efeito pepita no variograma comparando com o valor do variograma máximo possível, da área de estudo. Quanto maior for o efeito pepita, maior a probabilidade de as amostras se encontrarem mais distantes, o que resulta na atribuição de pesos significativos (USEPA, 1991). Para este estudo, a Krigagem permite, então, a estimação média dos hidrocarbonetos no solo, garantido uma primeira análise na dispersão espacial dos TPHs. Contudo, este estimador tende a subestimar as classes extremas de concentrações mais elevadas, e a subestimar as mais baixas.

A expressão geral do estimador de krigagem da variável Z em cada ponto x_0 não amostrado traduz-se pela combinação linear das N amostras experimentais vizinhas do ponto x_0 :

$$[Z(x_0)^*] = \sum_{\alpha=1}^N \lambda_{\alpha} \cdot Z(x_{\alpha})$$

Onde λ_{α} são os ponderadores correspondentes a cada uma das amostras, calculados com base nos dois critérios da estimação por Krigagem: condição de não enviesamento universal e variância mínima (Soares, 2000). A componente experimental de geoestatística foi executada com o software geoMS.

Existem algumas desvantagens ou limitações neste método de estimação:

- Dificuldade em caracterizar a incerteza,
- Não reproduz a variabilidade dos dados originais,
- Apenas fornece uma solução óptima e pouco realista,
- Apresenta fronteiras para teores de corte mal definidas.

2.2.5. Formalismo e Krigagem da Indicatriz

Para definir limites em zonas não amostradas, é necessário a construção de modelos estocásticos, que definem a contaminação à custa do conjunto de pontos estimados onde ocorrem as maiores probabilidades de fazerem parte do objecto, com base no grau de pertença das amostras vizinhas, este é assegurado por medidas de avaliação espacial como a variância.

Este tipo de modelos exige a construção de uma variável do tipo indicatriz, dicotómica, através da classificação dos dados amostrais em 1 e 0 (binária), com base em valores de referência estabelecido por norma. No caso específico de uma avaliação de contaminação, as amostras são classificadas, de acordo com o valor de referência estabelecido por norma, como amostras contaminadas ou não contaminadas (Soares, 2000).

Assim a transformação dá origem a uma população binária pertencente à classe X e ao seu complementar X^c , no domínio $A = X \cup X^c$. Sendo a população um conjunto de n amostras, localizadas em A , com $i = 1, 2, 3, \dots, n$.

$$I(x_i) = \begin{cases} 1 & \text{se } z(x_i) \geq z_c \\ 0 & \text{se } z(x_i) < z_c \end{cases}$$

No caso de a classe definida por X e X^c corresponder a uma variável qualitativa (classe de teores) em que a população pode ser decomposta em p classes, tal que $I(X_i) = \text{prob}\{X_i \in X_k\}$ com $k = 1, \dots, p$ e $A = \{X_1 \cup X_2 \cup \dots \cup X_p\}$, qualquer ponto x localizado em A pode ser definido por um vector binário $I_k(x)$ tal que:

$$I_k(x_i) = \begin{cases} 1 & \text{se } x_i \in X_k \\ 0 & \text{se } x_i \notin X_k \end{cases}, X_k (k = 1, \dots, p)$$

Em que X_k representa cada classe definida em A .

Para a estimação através da Lei de Distribuição Condicional será realizada através de métodos não paramétricos, que aplica uma inferência directa da lei de distribuição cumulativa.

$$\text{Prob}\{Z(x) \leq z \mid (n)\} = F(Z \mid (n))$$

Em qualquer ponto x_0 de A , a variável $I_z(x_0)$ pode ser interpretada como probabilidade de o valor de $Z(x_0)$ ser inferior a z :

$$I_z(x_0) = \text{prob}\{Z(x_0) < z\}$$

Para a variável $Z(x)$, o valor $I_z(x_0)$ pode ser estimado por Krigagem normal através da combinação linear dos valores $I_z(x_0)$ das amostras vizinhas a x_0 (Soares, 2000):

$$[I_z(x_0)]^* = \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha}(z) I_z(x_{\alpha})$$

De acordo com os critérios fundamentais da Krigagem, também este estimador deve cumprir:

- Não enviesamento;
- Variância de estimação mínima.

2.3. Avaliação da contaminação e análise de risco

2.3.1. Modelo conceptual

A avaliação e análise de locais contaminados tem em consideração as linhas de um modelo conceptual, assentando em três factores:

- Fonte;
- Receptor;
- Vias de exposição e toxicidade.

O modelo conceptual deve ser considerado como uma ferramenta dinâmica, devendo ser actualizado de acordo com o avanço do conhecimento do local no decorrer do processo da análise de risco. Assim se garante que aspectos fundamentais para a determinação de soluções aceitáveis para a gestão das áreas contaminadas não sejam esquecidos (Maranhão *et al.*, 2007).

Existem algumas definições inerentes ao modelo conceptual (USEPA, 1989; CETESB, 2001 *in* Takeuchi, 2008; Bragança, 2010; Guimarães, 2003):

- Fonte Primária – origem da contaminação, que corresponde ao local (área ou ponto) de derrames ou de armazenamento de produtos tóxicos, no caso de um derrame de petróleo bruto a fonte primária será, por exemplo, o rompimento ou má conexão da tubulação;
- Fonte Secundária – é uma parte do meio físico contaminado que actua como fonte secundária de contaminação para outra parte do meio físico. Por exemplo, um solo contaminado que é lixiviado para as águas subterrâneas; águas subterrâneas contaminadas que geram vapores de substâncias voláteis para a zona não saturada;
- Composto químico de interesse – é um composto químico detectado no meio físico, relacionado à fonte primária ou secundária de contaminação e vinculado à matéria-prima ou produto final de um processo produtivo ou de suporte operacional na área de estudo. Possui propriedades físico-químicas e toxicológicas que permitem a quantificação do risco toxicológico e o estabelecimento de metas de remediação;
- Alvo ou Receptor – é um organismo, comunidade, habitat sensível ou ecossistema que está exposto directa ou indirectamente a um ou mais compostos químicos associados a um evento de contaminação. No caso de risco toxicológico, o receptor será o indivíduo humano ou grupo de indivíduos;

- Trajecto – ou caminho que permite a condução da contaminação desde a fonte até ao alvo, ou por outras palavras, é a trajectória que os compostos químicos de interesse percorrem da área fonte de contaminação até ao receptor. Cada caminho de exposição inclui uma fonte, um ponto de exposição e um trajecto de exposição. Caso o ponto de exposição divergir da fonte, será incluído um mecanismo de transporte;
- Via de exposição – é o modo como um composto químico entra em contacto com o organismo exposto, por exemplo, ingestão, inalação e contacto dérmico;
- Ponto de exposição – é o ponto no qual um indivíduo ou população pode entrar em contacto com o organismo de interesse.

No modelo de risco, se não existir uma fonte, não existe contaminação, consequentemente não existe risco. Se existir uma fonte mas não existir alvo, nenhum receptor será afectado, logo, não existirá risco. E se existir fonte e alvo mas não existir trajecto a ligá-los, também, não existirá risco.

O modelo conceptual apresenta uma visão global da área com base nas informações disponíveis, entre elas: potenciais fontes de contaminação, receptores, mecanismos de transporte e vias de exposição (Figura 2.7).

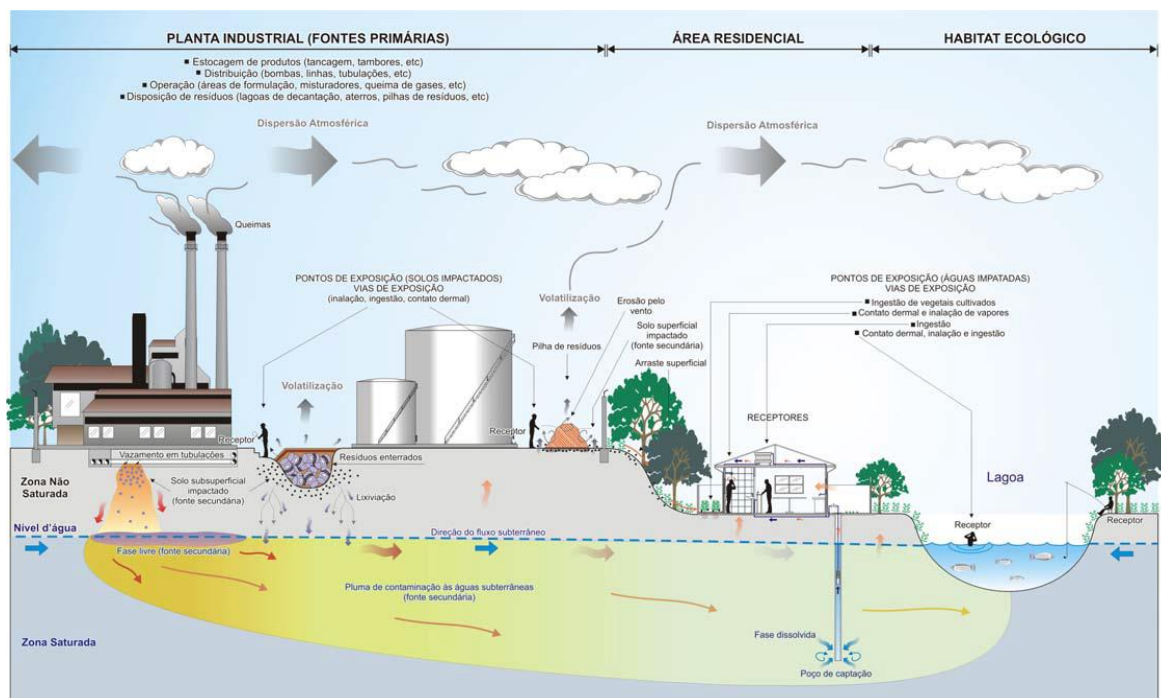


Figura 2.7 - Cenário Hipotético de Contaminação
(Fonte: Maranhão *et al.*, 2007)

2.3.1.1. Caracterização da Fonte, do Trajecto e do Alvo de Contaminação

Para a caracterização das fontes de contaminação devem seguir-se as seguintes etapas:

- 1) Análise dos potenciais locais de contaminação:

- i) Identificar as fontes de contaminação e determinar os valores de referência das substâncias poluentes.
- 2) Identificação e caracterização dos elementos químicos do meio (no solo e água):
 - i) Caracterizar os elementos químicos em termos toxicológicos, conhecidos os contaminantes e a respectiva relação dose – efeito;
 - ii) Avaliar os efeitos na saúde pública e no ambiente, isto é, descrever e quantificar a relação entre a exposição ao contaminante e os efeitos nefastos que esta cause na saúde pública e no ambiente.

Os trajectos que a contaminação pode seguir são realizados no meio geológico, solos (meios permeáveis, por exemplo) e rochas (facturação, por exemplo), e pelas águas subterrâneas, que resulta da percolação vinda do solo (LA GREGA, *et al*, 2001 *in* Bragança, 2010).

Só se considera um risco como sendo efectivo quando existe uma extensão de terreno limitada e onde a evolução depende de mecanismos de atenuação natural. Os trajectos são o primeiro alvo de contaminação, no entanto o seu papel é efectuar a transmissão da contaminação a um receptor alvo. Os alvos caracterizam-se, relativamente à contaminação, mediante a sua maior ou menor sensibilidade às substâncias tóxicas e à sua posição face ao seu meio receptor, sendo conhecida através de relações de dose – efeito. A avaliação da exposição resulta da estimação da intensidade, frequência e duração da exposição do ser humano, e o meio ambiente, às substâncias perigosas, sendo feita de forma directa ou indirecta. É considerada via de exposição directa quando o contacto entre o alvo e a substância tóxica é feito por inalação, ingestão ou por via cutânea de solos. A via de exposição é considerada indirecta quando o contacto ocorre por ingestão ou via cutânea de águas ou alimentos contaminados por contacto com as águas e/ou solos contaminados (Bragança, 2010).

2.3.2. Avaliação de Risco

Designa-se de perigo tudo o que possa suscitar uma ameaça ao ser humano ou meio ambiente, e o risco é uma quantificação do perigo. Risco ambiental é a relação existente entre a probabilidade de que uma ameaça de um evento adverso se concretize com o grau de vulnerabilidade do sistema e seus efeitos. No entanto, no contexto da análise à exposição humana, o risco é definido como a probabilidade de ocorrências de um efeito nefasto à saúde, como resultado de uma exposição a substâncias tóxicas, ou seja, o risco é função da toxicidade e da exposição a um contaminante (Taukechi, 2008).

A avaliação de risco é uma análise do potencial dos compostos químicos de interesse para provocar efeitos adversos à saúde humana, a partir de uma determinada área fonte, de forma a determinar a necessidade de acções correctivas, bem como a definição de metas de remediação (Tabela 2.5).

Os objectivos para a avaliação do risco são:

- Indicação sobre o(s) risco(s) existente(s) no local contaminado;
- Determinação das concentrações das substâncias químicas que podem permanecer no local sem causar perigo (*SSCL - Soil Screening Clean-up Levels*) – níveis de concentração a seguir para a remediação;
- Fomentar a tomada de decisão quanto às acções a serem implementadas, de modo a promover a recuperação da área para um uso definido;
- Necessidade de priorização de *sites*.

Tabela 2.5 - Parâmetros para o cálculo do risco cancerígeno e risco não cancerígeno
(Fonte: USEPA, 1989)

Parâmetros	Cenário Adulto Residente
Tempo de vida (anos)	70
Peso do corpo (kg)	70
Frequência de exposição (dias/ano)	40
Duração de exposição (anos)	9
Taxa de ingestão solo (mg/dia)	40
Área de contacto – Pele (cm ²)	18,4
Fracção da pele exposta ao solo	0,11
Factor de aderência do solo à pele (mg/cm ²)	0,2
Frequência de exposição – Ingestão de vegetais (dias/ano)	350
Duração da exposição – Ingestão de vegetais (anos)	9
Taxa de ingestão de vegetais – Parte subterrânea (g/ano)	87,5
Taxa de ingestão de vegetais – Parte aérea (g/dia)	127

Entre as várias aplicações informáticas comerciais existentes para a avaliação do risco para a saúde humana, referem-se duas, como sendo as mais amplamente utilizadas e reconhecidas a nível internacional para a avaliação quantitativa do risco:

- *RISC Workbench* (desenvolvido pela Waterloo Hydrogeologic, 2001) e que se baseia no Manual “*Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS)*” da Agência Ambiental do Governo Norte Americano (USEPA, 1989);
- RBCA Tool Kit for Chemical Releases (desenvolvido pela *American Society for Testing and Materials*, v. 2.51, 2009) e que se baseia nas normas ASTM E-2081-00 “*Standard Provisional Guide to Risk-based Corrective Action*” (ASTM, 2004) e ASTM E-1739-95 “*Standard Provisional Guide to Risk-based Corrective Action Applied to Petroleum Release Sites*” (ASTM, 2002).

O *software* utilizado neste estudo foi o *RISC Workbench* que, com base na metodologia RBCA (*Risk based Corrective action*) permite determinar os valores de risco (*Baseline Risks*) para receptores *on-site* e *off-site* bem como estimar os valores residuais de contaminação admissíveis para o local (*SSTL - Site-Specific Target Levels*) de forma a não existir risco ou perigosidade, para os cenários e vias de exposição consideradas. Os valores SSTL, servem de valor objectivo a atingir nas acções de remediação subsequentes.

Com base nas concentrações dos contaminantes observadas na área afectada os valores de risco podem ser calculados: (i) individualmente, para cada contaminante e respectivas vias de exposição e; (ii) cumulativamente, para o conjunto total dos contaminantes e das vias de exposição consideradas.

Igualmente, os valores residuais admissíveis para o local (*SSTL - Site-Specific Target Levels ou os Clean-Up Levels*) são calculados para cada contaminante individualmente e cumulativamente para o conjunto de contaminantes considerados. Estes valores indicam-nos qual a concentração do(s) contaminante(s) admitida na fonte para que não exista risco ou perigosidade, ou seja, para garantir um nível de segurança aceitável para o *site*.

Para a avaliação da extensão e magnitude do eventual risco e perigosidade do local foram utilizadas as concentrações dos contaminantes detectados nas amostras de solos recolhidas em três níveis do terreno, num total de 96 pontos amostrados.

2.3.2.1. Etapas da Avaliação de Risco

A avaliação de risco tem por objectivo a identificação e quantificação dos riscos à saúde humana, decorrentes da exposição a substâncias tóxicas provenientes de uma área contaminada, sendo de elevada importância porque servirá de plataforma para a identificação dos objectivos necessários para a remediação e para a definição de medidas de mitigação de necessário desenvolvimento. É uma ferramenta importante na gestão de áreas contaminadas, influenciando no processo de tomada de decisão com base no risco (CETESB, 2001 *in* Takeuchi, 2008). As

metodologias de avaliação de risco são baseadas em princípios de toxicidade humana, mobilidade dos contaminantes e rotas de exposição para o contacto da substância com o receptor.

De acordo com a USEPA e ASTM, a avaliação de risco é dividida em 4 etapas bem definidas: recolha e avaliação dos dados, avaliação da exposição, avaliação da toxicidade e caracterização e quantificação do risco (USEPA, 1989; Takeuchi, 2008; Bragança, 2010; Melo, 2010) (Figura 2.8).

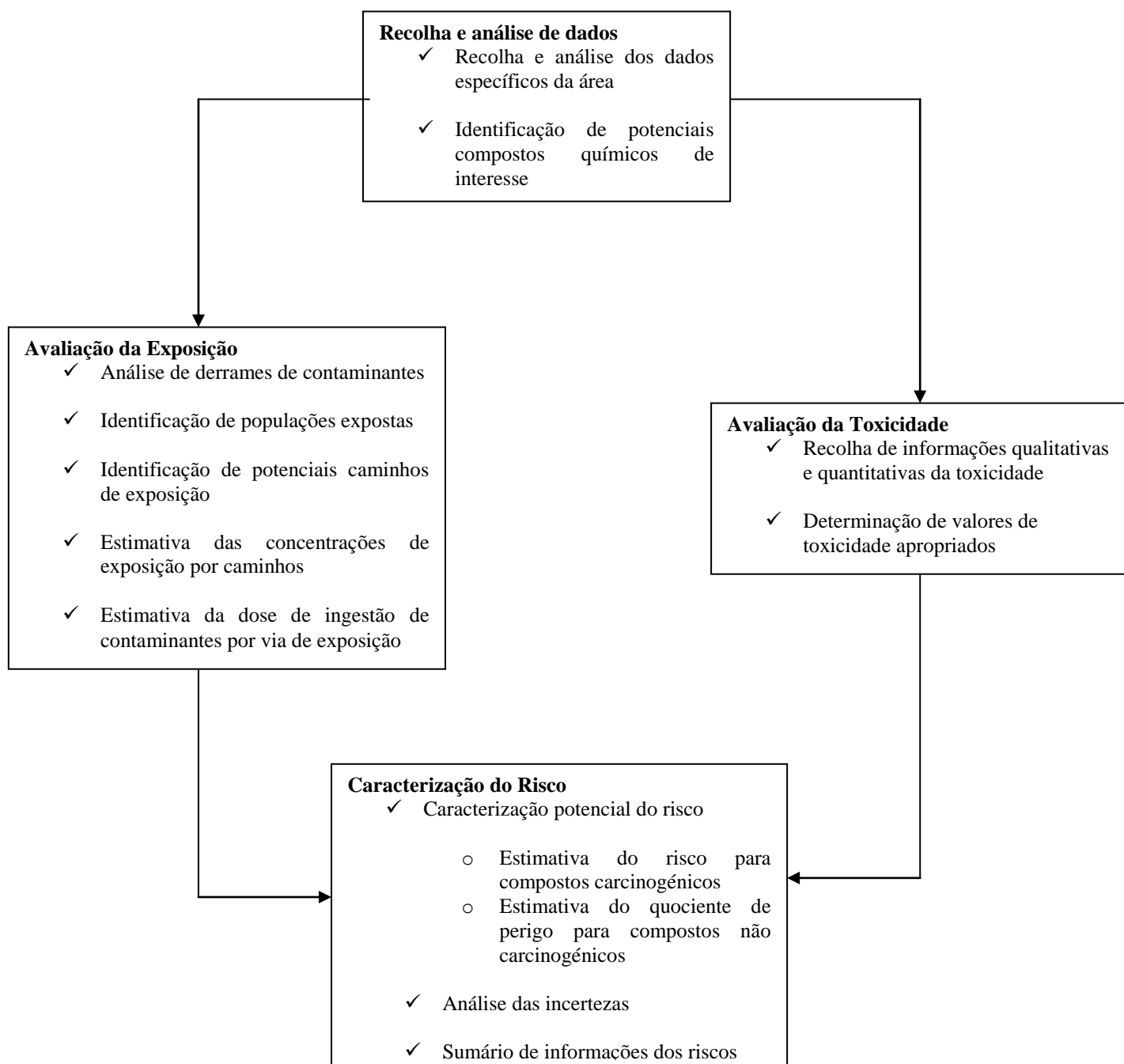


Figura 2.8 - Fluxograma das etapas da avaliação risco
(Fonte: adaptado de USEPA, 1989)

Os compostos de interesse são os compostos químicos que se encontram no *site* contaminado e cujos valores de concentração excedem os valores de referência. Normalmente elimina-se da avaliação de risco os compostos cujos valores se encontram abaixo desses limites.

A área de interesse corresponde aos locais onde os compostos de interesse foram identificados, devendo efectuar-se a estimação da dimensão da área.

2.3.2.2. Etapa 1 - Recolha e Avaliação dos Dados

Geralmente, os dados necessários para uma avaliação de risco visam (Takeuchi, 2008):

- Identificação das fontes primárias e secundárias de contaminação;
- Identificação dos contaminantes;
- Concentrações dos contaminantes nas áreas fontes e nos meios de interesse;
- Características das áreas fontes e dos meios pelos quais os contaminantes podem ser transportados (solo, água subterrânea, água superficial e ar), tais como, a dimensão e a distribuição espacial, além de informações relacionadas à descarga ou derrame;
- Características no meio físico que possam afectar o transporte, atenuação e persistências dos contaminantes;
- Identificação dos caminhos de exposição e potenciais receptores.

Nesta fase é importante a compilação e revisão dos dados recolhidos e existentes, de modo a garantir que toda a informação necessária esteja recolhida, caso contrário será necessário complementar essa mesma informação. Envolve, também, a avaliação de todas as informações relevantes estabelecidas no modelo conceptual de exposição preliminar da área de estudo.

O conhecimento dos dados existentes sobre o local de estudo ajuda na identificação dos caminhos e pontos de exposição, orientando a determinação dos dados necessários no desenvolvimento da avaliação de risco.

Nesta fase todos os dados ambientais disponíveis são avaliados visando à geração do modelo conceptual de exposição, bem como a identificação dos dados básicos para a quantificação das concentrações de exposição.

O modelo conceptual de exposição é uma representação dos cenários que envolvem a área estudada e a possível contaminação existente, bem como a sua relação com a área envolvente, incluindo bens a proteger (CETESB, 2001 *in* Takeuchi, 2008).

2.3.2.3. Etapa 2 - Avaliação da Exposição

A avaliação da exposição consiste num processo onde se identificam os organismos expostos a um determinado contaminante e onde se determina a intensidade, frequência, duração e caminhos de exposição (dérmico, oral, inalação) de um determinado contaminante aos quais o receptor está potencialmente exposto (USEPA, 1989; Melo, 2010). São criados cenários possíveis para o local e a área envolvente, tendo em conta o uso actual e futuro. Para os vários cenários de exposição são identificadas várias vias de exposição possíveis que um contaminante tem de percorrer desde a fonte até ao alvo. Esta etapa é dividida em 3 fases: caracterização da exposição, identificação dos caminhos de exposição e a quantificação da exposição (Taukechi, 2008).

2.3.2.4. Etapa 3 - Identificação dos caminhos de exposição

O caminho de exposição descreve o caminho que um composto químico percorre da fonte até ao organismo exposto. Segundo a USEPA (1989), o caminho de exposição consiste em 4 elementos: fonte de contaminação, meio de transporte, ponto de exposição e via de ingestão. Caso não exista algum destes elementos o caminho de exposição não se pode concluir.

A fonte identifica-se a partir das análises de todos os dados adquiridos na etapa anterior. Da mesma forma, a identificação dos contaminantes e dos meios directamente contaminados e dos meios que possivelmente serão contaminados.

Através de modelação matemática, para casos mais simples, é possível efectuar a avaliação dos transportes dos contaminantes no meio físico, e para casos mais complexos, onde existe uma enorme heterogeneidade do meio, é utilizada modelação numérica. Nesta fase, são necessárias as propriedades físico-químicas do meio físico.

Assim que os meios contaminados estiverem identificados, são localizadas as populações potencialmente expostas, identificando-se as prováveis vias de exposição (ingestão, inalação e contacto dérmico) baseadas no meio contaminado (Taukechi, 2008).

As vias de exposição para solos contaminados, à superfície e subsuperfície, para uso residencial e cenário adulto são (WATERLOO HYDROGEOLOGIC, 2001; CARACAS, 1998):

- Ingestão de solo (Figura 2.9);
- Contacto dérmico (Figura 2.9);
- Ingestão de vegetais.

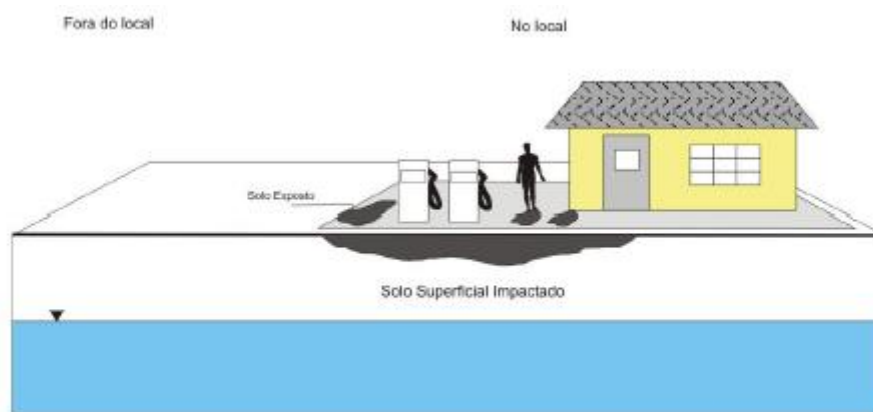


Figura 2.9 - Ingestão e/ou contacto dérmico a partir do solo
(Fonte: CETESB, 2006 *in* Takeuchi, 2008)

Para o cálculo da avaliação da exposição começa por se estimar a taxa de consumo do elemento químico em questão, considerado por via de exposição. A taxa de consumo, para cada elemento químico, é expressa pela relação entre a massa de um dado elemento químico e o interface do organismo exposto por unidade de peso corporal, num determinado tempo, ou seja, em miligramas por dia que entra no corpo por unidade de peso corporal (mg/kg-d). Para esse efeito existem dois tipos de taxas de consumo:

CADD: “Chronic average daily dose”;

LADD: “Lifetime average daily dose”.

O CADD utiliza-se na determinação do índice de perigosidade de um dado elemento químico para cada via de exposição em comparação com uma segura “dose de referência”. Como esta dose está estimada para períodos superiores a 7 anos, a concentração média máxima de 7 anos do composto químico é utilizado nos cálculos do CADD. Se a duração de exposição for inferior a 7 anos, é usada a concentração média ao longo do tempo. Para compostos cancerígenos, a taxa de consumo é calculada média da dose acumulada ao longo de 70 anos. Neste caso, para o tempo médio é considerada a esperança média de vida dos receptores, enquanto que a duração de exposição pode ser inferior.

O LADD é utilizado no cálculo do índice de risco cancerígeno no tempo de vida, e faz-se através da multiplicação por um factor de toxicidade (*Slope factor*). Ambos os cálculos dependem da via de exposição considerada.

Via de Exposição: Ingestão de Solo

O índice de perigosidade ou risco não cancerígeno determina-se de acordo com a fórmula seguinte:

$$CADD = \frac{C_{\max} \times IR \times AAF \times EF \times BIO}{BW \times 365 \frac{d}{yr}} \times 10^{-6} \frac{kg}{mg}$$

$$LADD = \frac{C_{ave} \times IR \times AAF \times EF \times ED \times BIO}{LT \times BW \times 365 \frac{d}{yr}} \times 10^{-6} \frac{kg}{mg}$$

Onde:

CADD – Taxa de consumo médio diário para a via de exposição (mg/kg do corpo/dia);

LADD – Taxa de consumo diário médio para a via de exposição ao longo da vida (mg/kg do corpo/dia);

C_{max} – Concentração máxima de um contaminante no solo em 7 anos (mg/kg de solo);

C_{ave} – Tempo médio de concentração de um contaminante no solo para o tempo de exposição (mg/kg solo);

IR – Taxa de contacto com a via de exposição (kg/dia);

AAF – Factor de ajustamento de absorção oral de solo (mg/mg);

EF – Frequência de exposição (dias/ano);

BIO – Biodisponibilidade do elemento químico no solo (mg/mg);

EF – Frequência de exposição (dias/ano);

ED – Duração da exposição (anos);

BIO – Biodisponibilidade do elemento químico no solo (mg/mg);

LT – Tempo de vida: 70 anos (por definição);

BW – Peso corporal (kg).

Via de Exposição: Contacto Dérmico

O cálculo do índice de perigosidade ou risco não cancerígeno é dado pela Equação:

$$CADD = \frac{C_{\max} \times SA \times AAF \times AF \times EF \times BIO}{BW \times 365 \frac{d}{yr}} \times 10^{-6} \frac{kg}{mg}$$

$$LADD = \frac{C_{ave} \times SA \times AAF \times AF \times EF \times ED \times BIO}{LT \times BW \times 365 \frac{d}{yr}} \times 10^{-6} \frac{kg}{mg}$$

Onde:

CADD – Taxa de consumo médio diário para a via de exposição (mg/kg do corpo/dia);

LADD – Taxa de consumo diário médio para a via de exposição ao longo da vida (mg/kg do

corpo/dia);

C_{\max} – Concentração máxima de um contaminante no solo em 7 anos (mg/kg de solo);

C_{ave} – Tempo médio de concentração de um contaminante no solo para o tempo de exposição (mg/kg solo);

SA – Área da superfície da pele exposta ao solo (cm²);

AAF – Factor de ajustamento de absorção dérmica de solo (mg/mg);

AF – Factor de aderência do solo à pele (mg/cm²/caso)

EF – Frequência de exposição (dias/ano);

ED – Duração de exposição (anos);

BIO – Biodisponibilidade do elemento químico no solo (mg/mg);

LT – Tempo de vida: 70 anos (por definição);

BW – Peso corporal (kg).

Via de Exposição: Ingestão de Vegetais

O cálculo do índice de perigosidade ou risco não cancerígeno é dado pela Equação:

$$CADD = \left[\frac{(B_{vr} \times IR_{vr} + B_{va} \times IR_{va}) \times FI \times EF}{BW \times 365 \frac{d}{yr}} \right] \times C_{\max} \times 10^{-6} \frac{kg}{g}$$

$$LADD = \left[\frac{(B_{vr} \times IR_{vr} + B_{va} \times IR_{va}) \times FI \times EF \times ED}{LT \times BW \times 365 \frac{d}{yr}} \right] \times C_{\text{ave}} \times 10^{-6} \frac{kg}{g}$$

Onde:

CADD – Taxa de consumo médio diário para a via de exposição (mg/kg do corpo/dia);

LADD – Taxa de consumo médio diário para a via de exposição ao longo da vida (mg/kg do corpo/dia);

Bvr – Factor de absorção do contaminante presente no solo através da raiz (mg/kg captado por mg/kg no solo)

IRvr – Taxa de ingestão (g/dia)

Bva – Factor de absorção do contaminante presente no solo através das folhas (mg/kg captado por mg/kg no solo)

IRva – Taxa de ingestão (g/dia)

FI – Fracção de vegetais ingeridos em solos contaminados

EF – Frequência de exposição (dias/ano);

ED – Duração de exposição (anos);

C – Concentração do contaminante no meio (mg/kg de solo);

LT – Tempo de vida: 70 anos (por definição);

BW – Peso corporal (kg).

2.3.2.5. Avaliação da exposição

A caracterização da exposição consiste na análise de dados do meio físico e a identificação das características das populações potencialmente expostas dentro e fora da área de interesse (Taukechi, 2008).

As características do meio físico incluem clima, meteorologia, geologia, vegetação, tipo de solo, hidrogeologia, localização e descrição de corpos de água superficiais. A caracterização da população é realizada através da localização das populações potencialmente expostas, uso actual e futuro do solo (residencial, comercial/industrial) e identificação de subgrupos sensíveis na área fonte e nas proximidades que podem incluir crianças, idosos, grávidas, indivíduos com doenças crónicas (USEPA, 1989).

2.3.2.6. Quantificação da exposição

Nesta etapa, quantifica-se a magnitude, frequência e duração a que o alvo se encontra para os caminhos de exposição definidos anteriormente. Esta processa-se em 2 pontos, o primeiro, através da estimativa da concentração da exposição e, em segundo, cálculo de ingestão específica para cada caminho de exposição.

A estimativa das concentrações representa a quantificação das concentrações dos compostos químicos que estarão em contacto com o receptor durante um período de tempo, que pode ser obtida através do uso directo de dados de monitorização ambiental ou associado a modelos matemáticos de transporte de contaminantes (Taukechi, 2008).

O cálculo de substâncias ingeridas corresponde à quantificação da concentração química de compostos de interesse que potencialmente ingressam no organismo exposto por determinada via de ingestão, considerado cada caminho de exposição (CETESB, 2001 *in* Takeuchi, 2008).

A estimativa das quantidades de ingeridas, denominadas, também, doses de ingestão para cada meio de interesse (solo, água e ar) e para cada via de exposição (inalação, ingestão e contacto dérmico) é calculada por meio de equações matemáticas (Taukechi, 2008).

A partir da equação chegasse aos valores da dose ingeridas (*Intake*), concluindo assim o processo de análise (USEPA, 1989):

$$I = C \times \frac{CR \times EF \times ED}{BW} \times \frac{1}{AT}$$

Onde:

I = Dose ingerida para um dado caminho de exposição (mg/kg/dia);

C = Concentração do constituinte no meio de contacto (mg/L ou mg/kg);

CR = Taxa de contacto para um caminho de exposição (L/dia ou kg/dia);

EF = Frequência de exposição (dias/ano);

ED = Duração da exposição (ano);

BW = massa corporal (kg);

AT = Tempo médio da avaliação da exposição (dias).

2.3.2.7. Avaliação da toxicidade

A avaliação da toxicidade é o estudo sobre os efeitos nefastos que um composto químico provoca à saúde humana durante um determinado período de tempo. São utilizados os perfis toxicológicos das substâncias em causa como fonte de informação.

A análise da toxicidade normalmente é dividida em 2 etapas: identificação do perigo e determinação da dose – resposta.

A identificação do perigo é um processo para determinar se a via de exposição a um agente tóxico pode causar incremento na incidência de efeitos adversos à saúde humana.

A determinação da dose – resposta é realizada através da avaliação quantitativa da toxicidade e da caracterização da dose do contaminante administrado ou recebido com a incidência de efeitos adversos à saúde numa dada população exposta. Os valores toxicológicos obtidos, dose de referência (*RfD*) e factor de declive cancerígeno para o composto químico (*SF*), são utilizados na etapa de caracterização do risco para estimar a probabilidade de ocorrência de efeitos adversos a seres humanos em diferentes níveis de exposição (Taukechi, 2008).

As substâncias de interesse na análise de toxicidade são classificadas em não carcinogénicas ou carcinogénicas. No caso das substâncias carcinogénicas não existe, teoricamente, um nível de exposição isento de risco. No caso das substâncias não carcinogénicas podem verificar-se concentrações baixas que não provoquem efeitos nefastos à saúde humana (CETESB, 2001 *in* Takeuchi, 2008).

Os procedimentos adoptados numa avaliação de risco dependem directamente do facto das substâncias poluentes apresentarem ou não perigos cancerígenos (Bragança, 2010).

O peso da ocorrência de cancro é associado à substância química e resulta de estudos em animais e seres humanos. Segundo a USEPA (1989) os compostos químicos são classificados

pelo facto de serem ou não carcinogénicos, onde existe um base de dados toxicológica designada de *Integrated Risk Information System* (IRIS, 2007), ver Tabela 2.6:

Tabela 2.6 - Classificação dos contaminantes

(Fonte: adaptado de EPA, 1989)

Grupo	Descrição
A	Carcinogénico humano
B	Provavelmente carcinogénicos humano
C	Possível carcinogénico humano
D	Não classificável para ser humanos
E	Evidências de não carcinogénicas para seres humanos

Os compostos químicos de interesse neste estudo estão associados ao petróleo bruto e seus derivados, que são classificados em benzeno (Grupo A), etilbenzeno (Grupo D), tolueno e xilenos (não existem dados suficientes para o potencial carcinogénico em animais e humanos), naftaleno (Grupo C) e benzo(a)pireno (Grupo B) (Taukechi, 2018).

2.3.2.8. Identificação dos caminhos de exposição

O caminho de exposição descreve o caminho que um composto químico percorre da fonte até ao organismo exposto. Segundo a USEPA (1989), o caminho de exposição consiste em 4 elementos: fonte de contaminação, meio de transporte, ponto de exposição e via de ingestão. Caso não exista algum destes elementos o caminho de exposição não se pode concluir.

A fonte identifica-se a partir das análises de todos os dados adquiridos na etapa anterior. Da mesma forma, a identificação dos contaminantes e dos meios directamente contaminados e dos meios que possivelmente serão contaminados.

Através da modelação matemática, para casos mais simples, é possível efectuar a avaliação dos transportes dos contaminantes no meio físico, e para casos mais complexos, onde existe uma enorme heterogeneidade do meio, é utilizada modelação numérica. Nesta fase, são necessárias as propriedades físico-químicas do meio físico.

Assim que os meios contaminados estiverem identificados, são localizadas as populações potencialmente expostas, identificando-se as prováveis vias de exposição (ingestão, inalação e contacto dérmico) baseadas no meio contaminado (Taukechi, 2008).

A caracterização do risco representa a etapa final do processo de avaliação de risco, onde as fases de avaliação de exposição e análise de toxicidade são sumarizadas e integradas em expressões quantitativas de risco e consiste na estimação da incidência e da gravidade dos efeitos nefastos que podem ocorrer na população ou num ou mais compartimentos ambientais, devido à exposição efectiva ou previsível a uma substância química.

A quantificação do risco deve ser realizada individualmente para efeitos carcinogénicos e não carcinogénicos (perigosidade), considerando cada caminho de exposição estabelecido no modelo conceptual de exposição. A quantificação deve ser realizada de duas maneiras: exposições individuais para cada substância e exposições simultâneas para múltiplas substâncias de interesse associadas com determinada via de exposição (USEPA, 1989).

A caracterização do risco é considerada completa só quando os riscos estiverem expressos em números acompanhados de texto explicativo e qualificação dos resultados obtidos (análise dos factores de incerteza e análise de sensibilidade) (Taukechi, 2008).

2.3.2.9. Quantificação de Risco para Efeitos Não Carcinogénicos

A quantificação de risco para compostos não carcinogénicos é dada pela razão entre a Taxa de consumo médio diário (no mínimo de 7 anos) para a via de exposição (mg/kg do corpo/dia) (*CADD*) de um composto de interesse para uma dada via de exposição e a dose de referência (*RfD*) correspondente em mg/kg/dia, sendo denominada de quociente de perigo (*HQ – Hazard Quocient ou Perigosidade*), conforme na seguinte equação:

$$P = \frac{CADD}{RfD}$$

Quando o quociente for superior a 1, existe perigo de efeitos tóxicos à saúde humana. Essa relação é facilmente observada na equação anterior, uma vez que, caso as doses ingeridas excedam a dose de referência (*RfD*), a razão é maior que 1, indicando risco de efeitos não carcinogénicos.

A análise toxicológica para efeitos não carcinogénicos decorrentes de um evento de exposição é realizada por meio da determinação da dose de referência (*RfD*), que é em função da via de exposição (inalação, ingestão, contacto dérmico), de efeitos críticos e da extensão da exposição (crónica, subcrónica ou de curta duração).

Dose de referência (*RfD – Reference Dose*) é uma estimativa, com grau de incerteza de uma ordem de grandeza ou mais, da exposição diária (mg/kg/dia) de uma população humana, sem que exista, risco de efeitos adversos a saúde durante o tempo de uma vida (USEPA, 1989).

A *RfD* crónica é desenvolvida para exposições variando desde os sete anos ao tempo máximo de uma vida, ou seja, um longo período de exposição. A *RfD* subcrónica é utilizada para períodos que variam de duas semanas a setes anos, enquanto a *RfD* de curta duração é considerada para exposições menores que duas semanas (Taukechi, 2008).

A *RfD* advém de um nível limite no qual nenhum efeito adverso é observado no organismo, denominado de *NOAEL (Non Observed Adverse Effect Level)* e do menor nível em que são observados efeitos adversos, denominado de *LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect*

Level), aplicando-se factores de incerteza (*UF*) e factores de modificação (*MF*). A equação abaixo reapresenta o cálculo da *RfD* (USEPA, 1989).

Para a determinação do quociente de perigo, as doses ingeridas calculadas e a dose de referência devem representar o mesmo tempo de exposição (crónico, sub-crónico ou curta duração).

O risco total oriundo de exposições simultâneas a múltiplas substâncias químicas não carcinogénicas é denominado de índice de perigo (*IP – Índice de Perigosidade*), que representa a somatória dos quocientes de perigo (*QP*) calculados para cada uma das substâncias não carcinogénicas *i* para uma via de exposição *j*, conforme a equação:

$$IP = \sum QP$$

O índice de perigo é calculado para cada caminho de exposição considerado no modelo conceptual. E o quociente de perigosidade assume, mesmo para populações muito sensíveis (crianças, idosos, etc.), que não existiram quaisquer efeitos adversos para a saúde humana (USEPA, 1989).

Quanto maior o índice de perigosidade, maior é o nível de preocupação. Índices de perigosidade acima de 1, normalmente indicam possíveis efeitos adversos para a saúde humana e sugerem aumentar o nível de investigação para confirmação e caso exista necessidade aplicar medidas de remediação (WATERLOO HYDROGEOLOGIC, 2001).

2.3.2.10. Quantificação de Risco para Efeitos Carcinogénicos

A análise toxicológica para efeitos carcinogénicos é realizada com a determinação do factor de declive cancerígeno para o composto químico (*SF – Slope Factor*), onde a probabilidade de um indivíduo desenvolver cancro ao longo da sua vida resulta da sua exposição ao composto químico susceptível de provocar cancro (Taukechi, 2008; Silva, 2008).

A caracterização do risco para compostos carcinogénicos representa a probabilidade adicional do desenvolvimento de cancro em função da exposição a uma substância química no decorrer do tempo de uma vida (USEPA, 1989). O risco de cancro é apresentado em resultado adimensional e expresso em notação científica. Como por exemplo, um risco aceitável de 10^{-6} , indica que um indivíduo exposto a um determinado contaminante tem uma hipótese adicional num milhão de desenvolver cancro durante a sua vida.

A quantificação do risco carcinogénico para um determinado composto químico relacionado a um cenário de exposição *n*, é estimada a partir da equação:

$$RC = LADD \times SF$$

Onde:

RC – Risco cancerígeno;

LADD – Taxa de consumo diário médio para a via de exposição ao longo da vida (mg/kg do corpo/dia);

SF – Factor de declive cancerígeno para o composto químico.

A existência de risco cancerígeno acontece quando o valor de RC é igual ou superior a 1×10^{-6} , correspondendo à probabilidade de 1 indivíduo contrair cancro em um milhão de indivíduos.

O factor de declive cancerígeno para o composto químico é um valor de toxicidade que define quantitativamente a relação entre a dose e a resposta para efeitos carcinogénicos. É representado pelo declive da curva dose – resposta, sendo expresso em (mg/kg-dia). O factor de declive cancerígeno para o composto químico é utilizado para estimar a probabilidade de ocorrência de um caso adicional de cancro numa determinada população, como resultado de exposição a um contaminante durante o tempo de vida (Taukechi, 2008).

O risco carcinogénico proveniente da exposição simultânea de múltiplas substâncias químicas, denominado de risco carcinogénico total, é estimado por meio da somatória de probabilidades de um mesmo individuo desenvolver cancro como consequência da exposição a vários compostos químicos associados a um determinado caminho de exposição. Segundo a USEPA (1989), o risco carcinogénico total por via de exposição ($Risco_T$) é a soma dos riscos estimados para cada uma das substâncias carcinogénicas ($Risco_i$) identificadas na área de estudo:

$$Risco_T = \sum Risco_i$$

Para aplicação da equação acima, deve-se assumir as seguintes premissas: doses de ingeridas pequenas para substâncias avaliadas, independência de acção toxicológica entre as substâncias envolvidas e potencial cancerígeno dos compostos envolvidos (Taukechi, 2008).

2.3.2.11. Medidas de remediação do local

As técnicas de remediação podem passar pela remoção, tratamento ou outra forma de gestão da contaminação detectada (Silva, 2008). No capítulo 2.4 apresentam-se desenvolvidas as técnicas de remediação *in-situ* aplicadas a solos contaminados com hidrocarbonetos. A remediação de um local contaminado visa, não só proteger a saúde pública e o ambiente, mas também reabilitar o local afectado, com vista a possibilitar o uso futuro do solo, em condições ambientalmente favoráveis. Assim, um dos factores a ter em consideração quando se pretende

fazer a reabilitação de um local degradado é definir o seu uso futuro, de forma a procurar as medidas de remediação adequadas e capazes de minimizar o risco no receptor (Bragança, 2010).

Para o desenvolvimento do Plano de Remediação do local deverão ser considerados os seguintes aspectos (Silva, 2008):

- Gestão de resíduos, de acordo com a legislação aplicável;
- Realizar todas as tentativas possíveis para remover os resíduos sólidos separadamente dos líquidos;
- Possibilidade de ocorrer contaminação cruzada durante alguns trabalhos de remediação (por exemplo: mistura accidental de solos);
- Prever a implementação de medidas de minimização de libertação excessiva de compostos voláteis, caso seja aplicável;
- Garantir que a qualidade dos solos a serem colocados no local estão de acordo com os níveis de aceitação estabelecidos para o plano de remediação em questão, e
- O solo tratado pode ser reutilizado noutro local, caso haja acordo entre os proponentes e esteja previsto nos planos de remediação aprovados.

A selecção das estratégias possíveis de remediação deverão ter em consideração:

- A redução do risco do local – que mede até que ponto a acção de remediação reduz o risco para os humanos, ecossistemas e outros alvos no local;
- O mérito ambiental – que mede o balanço (positivo/negativo) da acção de remediação em termos ambientais em que o uso de recursos, energia, água, espaço e poluição de outros meios é tido em conta, e
- A redução dos custos, quer em tempo quer monetários, tornando-se num processo mais rápido e barato quanto possível.

O Plano de Remediação do local deverá incluir pelo menos (Silva, 2008):

- A selecção da abordagem de remediação adoptada;
- A avaliação das opções de destino intermédio e final do material contaminado, ou seja, remoção, armazenamento e/ou tratamento;
- A avaliação da eficácia e eficiência das tecnologias de remediação disponíveis;
- O planeamento detalhado dos trabalhos, considerando todos os condicionantes tais como, os prazos de partes interessadas, o condicionamento de actividades que se desenrolam em instalações afectadas pela contaminação;
- A licença de autorização para realização dos trabalhos, se aplicável, e
- A amostragem para verificação e monitorização.

Após a aplicação das técnicas de remediação, a última parte do Plano de Remediação, passa por verificar, através de amostras recolhidas e analisadas, se a contaminação foi eliminada do local, ou seja, constatar se os valores após remediação se encontram abaixo dos valores de referência utilizados no início do projecto. Mesmo que estes sejam inferiores é recomendável que exista uma monitorização para comprovar que não existem riscos de os solos ainda se encontrarem contaminados.

3. Metodologia

Para a avaliação e comparação dos custos de remediação resultantes da avaliação de terrenos contaminados através da utilização de *valores limiares de referências* vs. *avaliação do risco para a saúde*, associado a solos contaminados, é proposta a seguinte metodologia, que segue três etapas sequenciais de avaliação:

1ª Etapa – *Avaliação da tendência de dispersão dos poluentes no solo* – esta etapa consiste numa análise estatística dos elementos contaminantes observados em três níveis amostrados do solo e estimação dos teores observados através da modelação geoestatística por krigagem normal.

2ª Etapa – *Estimação do volume de solos para remediação* - nesta etapa é utilizado o estimador linear da krigagem da indicatriz, que tem por base a avaliação da probabilidade de ocorrência de valores acima de um determinado *threshold*. Consideraram-se duas abordagens de avaliação de sites contaminados distintas:

- Avaliação do volume de solos contaminados, tendo por base valores ou limiares de referência pré-definidos, e;
- Avaliação do volume de solos que apresentam risco para a saúde humana.

No primeiro caso, os valores de concentração dos poluentes observadas nas amostras de solo são comparados com os valores de referência pré-definidos e transformados em variável indicatriz [0, 1] conforme estejam abaixo ou acima do valor de referência. Após codificação dos teores em variável indicatriz é feita a análise estrutural desta nova variável através da função variograma e realizada a estimação através do estimador da krigagem (krigagem da indicatriz). Os mapas resultantes da estimação da variável indicatriz apresentam a probabilidade de cada ponto estar acima ou abaixo do valor de referência definido. A média dos valores estimados representa a proporção de células acima e abaixo dos valores de referência. Os mapas de solo contaminado/não contaminado resultam da binarização dos mapas de probabilidade, tendo por base a proporção ou valor da média dos mapas de probabilidade estimados.

No segundo caso, pretende-se uma avaliação da extensão e volume de solos contaminados para remediação com base em valores de risco e/ou perigosidade para a saúde humana. Esta abordagem engloba dois passos:

- (i) avaliação do risco para a saúde - é feita a avaliação do risco/perigosidade de exposição de um receptor ao solo contaminado. Os valores de risco/perigosidade são transformados numa variável binária (0 e 1), em que o valor zero (0) representa a ausência de risco ou perigosidade e o valor um (1) a existência de risco ou

perigosidade, segundo os limites aceitáveis para a saúde humana, conforme o uso do local;

- (ii) estimacão das áreas de risco para a saúde – a extensão e morfologia das áreas de solo que apresentam risco/perigosidade para a saúde humana são estimadas, tal como na abordagem anterior, pelo método da krigagem da indicatriz. O zonamento do local em áreas de risco/não risco permite a estimacão do volume de solos para tratamento/remediação.

3ª Etapa – Estimacão dos custos de operacionalidade do plano de remediação – nesta etapa é feita a comparacão das áreas estimadas de solo contaminado para os valores acima dos limiares de referência, independentemente de apresentarem risco ou perigo para a saúde, e as áreas estimadas de solos que apresentam risco e/ou perigosidade para o receptor, face ao uso do local. Nesta etapa é feita a seleccão da(s) tecnologia(s) de remediação mais adequadas ao tratamento dos solos do local e com base nos resultados obtidos, faz-se uma avaliacão dos custos (de operacionalidade e ambientais) envolvidos no caso da remediação dos solos contaminados com tendo por base os valores de referência, independentemente de apresentarem risco ou perigosidade para a saúde humana, e os custos de tratamento apenas das parcelas de solo que apresentam risco para a saúde, consoante os cenários de exposicão e ocupacão previstos para o local.

Na Figura 3.1 apresenta-se, de forma esquemática, o diagrama geral da metodologia proposta.

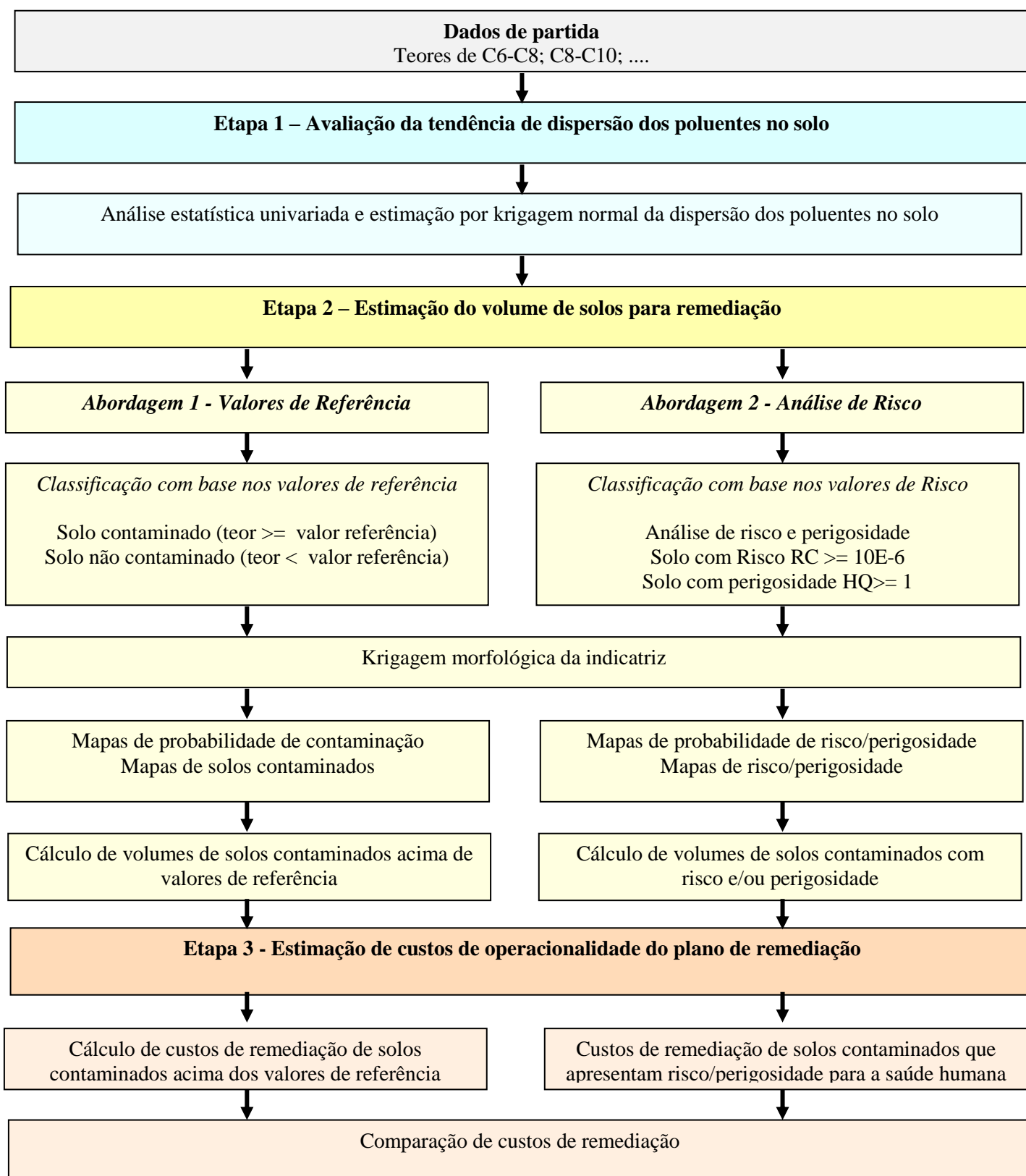


Figura 3.1 – Diagrama geral da metodologia

4. Caso de Estudo

4.1. Caracterização do local

4.1.1. Tipo de actividade industrial

A área de estudo é um antigo parque de combustíveis, entretanto desactivado, que durante o seu período de actividade armazenou produtos refinados do petróleo (gasolinas e gasóleo) e petróleo bruto em tanques.

A área de estudo tem 17,5ha, localizando-se nas margens do Rio Tejo, e apresenta como potenciais fontes de contaminação:

- Enorme variedade de infra-estruturas de armazenamento e transporte, com cinco bacias de segurança dos tanques com cerca de 11000 m² cada,
- Sistema de tubagens para transporte de combustíveis (“*Pipelines*”),
- Estação de tratamento de águas residuais,
- Sistema de incêndio, e
- Sistema de refrigeração.

As cinco bacias de segurança drenavam através de canais de cimento a céu aberto. A água e os resíduos de combustíveis escoavam através de um sistema de esgoto subterrâneo até à estação de tratamento de águas residuais localizada no centro do parque. A água, depois de tratada no separador óleo/água, era descarregada numa pequena linha de água que desagua no rio Tejo.

4.1.2. Enquadramento Geológico e Hidrogeológico

A área de estudo pertence à planície aluvionar da margem direita do rio Tejo, imediatamente a norte de uma linha de água.

O parque localiza-se na Orla Meso-Cenozóica Ocidental, na Bacia do Tejo-Sado, formada por depósitos paleogénicos, miocénicos e pliocénicos recobertos em grande parte por depósitos quaternários.

Com base na folha 34B (Loures), da Carta Geológica de Portugal à escala 1/50 000 (DGMSG, 1981), descrevem-se de seguida as unidades litostratigráficas aflorantes na área.

Formações do Quaternário

Holocénico

- a – Aluviões – Na área de estudo afloram as aluviões associados à margem direita do rio Tejo, podendo atingir espessura da ordem dos 60m. Correspondem nesta zona a um complexo fluvio-marinho constituído por lodos com intercalações de areias mais ou menos lodosas, com cores acinzentadas escura. Na base das aluviões é também frequente a ocorrência de níveis de cascalheiras de calhaus rolados.

Plistocénico

- Q – Depósitos de Terraços Fluviais – Os depósitos de terraços presentes na área de estudo correspondem a antigos terraços do rio Tejo, localizados na margem direita do mesmo. Estes depósitos são constituídos essencialmente por areias, seixos e cascalheiras com intercalações de camadas de argilas siltosas e de argilas arenosas.

Formações do Terciário

Miocénico

- **M4vila – “Areolas de Braço da Prata”** – Esta informação está representada a noroeste dos terraços fluviais e corresponde a uma alternância de grés finos, de areolas, de areias e de pequenos leitos de calcários margosos ou gresosos, muito fossilíferos.

Em termos hidrogeológicos, localiza-se nas proximidades da Unidade Hidrogeológica da Bacia do Tejo-Sado, nomeadamente nas sub-unidades Aluviões do Tejo e Margem Direita (Almeida *et al.*, 2000).

O sistema aquífero das Aluviões do Tejo é formado por materiais de origem fluvial, aluviões modernas (Holocénico) e terraços (Plistocénico). No vale do Tejo os depósitos aluvionares são de um modo geral, formados por areias e argilas, interestratificadas, com um depósito basal formado por areias, seixos e calhaus, os quais podem atingir 40m de espessura. Os terraços são constituídos por depósitos basais com seixos e calhaus, seguidos por um complexo interglaciário formado por areias e argilas.

O rio Tejo é o grande eixo longitudinal de drenagem deste sistema aquífero. O escoamento subterrâneo é feito em direcção ao rio Tejo e ao longo da faixa das aluviões modernas, até ao estuário.

O sistema aquífero da Margem direita é formado essencialmente por formações detríticas, nomeadamente arcoses, depósitos conglomeráticos, arenitos, argilitos e calcários margosos. Este sistema aquífero é constituído por um aquífero carbonatado e por um sistema aquífero mais profundo instalado em rochas detríticas, estes são predominantemente confinados e semiconfinados.

Importa referir que as formações aluvionares e os depósitos de terraço aflorantes apresentam elevada permeabilidade e elevada vulnerabilidade à poluição.

4.1.3. Trabalhos de investigação in situ /Recolha de informação

Para a caracterização do local, foi realizada, uma campanha de amostragem aos solos e águas contaminadas para determinar, em termos espaciais, a contaminação dos solos e efectuar uma avaliação da qualidade das águas subterrâneas, tendo em vista o uso futuro do parque, que será para fins urbanos ou industriais.

A campanha de investigação *in situ* consistiu na realização de 101 sondagens até aos 8 metros de profundidade, cobrindo toda a área do parque, com o objectivo de delimitar verticalmente as plumas de contaminação. Neste trabalho apenas se utilizaram 96 das 101 sondagens.

O plano de prospecção foi ajustado às infra-estruturas existentes e observações de campo obtidas. O plano de amostragem incluiu também a instalação de piezómetros de monitorização da qualidade das águas subterrâneas, cujos dados não foram considerados neste trabalho.

Tendo em conta o enquadramento geológico e pedológico, assim como o tipo e extensão de eventual contaminação, a metodologia de recolha de informação adoptada no local foi do tipo “*Quick Scan Soil Survey*” que combina a recolha de observações sensoriais (cor, odor e reacção do óleo) e de amostras para análises químicas. Ao combinar estes dois tipos de informação, o número de amostras enviadas para análise química é menor-

A observação da reacção do óleo é um procedimento patenteado peça Arcadis Heidemij®. Esta observação sensorial consiste em detectar a presença de petróleo e os seus componentes através da observação visual. Para tal utiliza-se uma tina com água limpa e onde se deposita uma pequena quantidade de solo. Os componentes do petróleo produzem um filme colorido na superfície da água, onde a intensidade do brilho e a cor deste filme dão uma indicação da concentração de TPH (componentes não voláteis), numa escala entre 0 e 4, sendo o 0 o menor indicio e o 4 o maior.

As amostras de solo enviadas para análise laboratorial foram escolhidas de acordo com as observações sensoriais, particularmente a reacção do óleo.

4.2. Avaliação dos solos contaminados para remediação

4.2.1. Tratamento e análise estatística dos dados

Os dados iniciais continham 101 amostras recolhidas no campo, repartidas por 7 fracções de TPH, nomeadamente:

- C8 – C10,
- C10 – C12,
- C12 – C14,
- C14 – C20,
- C20 – C26,
- C26 – C34,
- C34 – C40.

Para efectuar a análise de risco, houve a necessidade de agrupar algumas das fracções de acordo com as Normas de Ontário, ficando as amostras de campo agrupadas segundo as normas de Ontário como se mostra na Tabela 4.1:

Tabela 4.1 - Divisão das cadeias de hidrocarbonetos			
Nomenclatura Ontário	Amostras Campo	Agrupamento amostras campo por Ontário	Limites Referência Ontário 2011 (mg/kg)
F1	C8 – C10	C6 – C10	55
F2	C10 – C12; C12 – C14	C10 – C16	98
F3	C14 – C20; C20 – C26 C26 – C34	C16 – C34	300
F4	C34 – C40	C34 – C40	2800

Em F2 e F3 efectuou-se as somas de valores entre as diferentes fracções analisadas e assumiu-se o valor total das fracções, e para todas as amostras cujos valores se encontravam abaixo do limite de detecção, isto é, inferior a <5 mg/kg, foi atribuído o valor de 2,5 mg/kg.

A recolha das amostras de solo foi realizada a várias profundidades, desde a superfície aos 8 metros de profundidade, pelo que houve necessidade agrupar as amostras por níveis, ou horizontes, de forma a permitir a estimação de volume de materiais contaminados por níveis. A classificação por níveis teve por base a posição das amostras relativamente à superfície do terreno, tal como se apresenta na Figura 4.1.

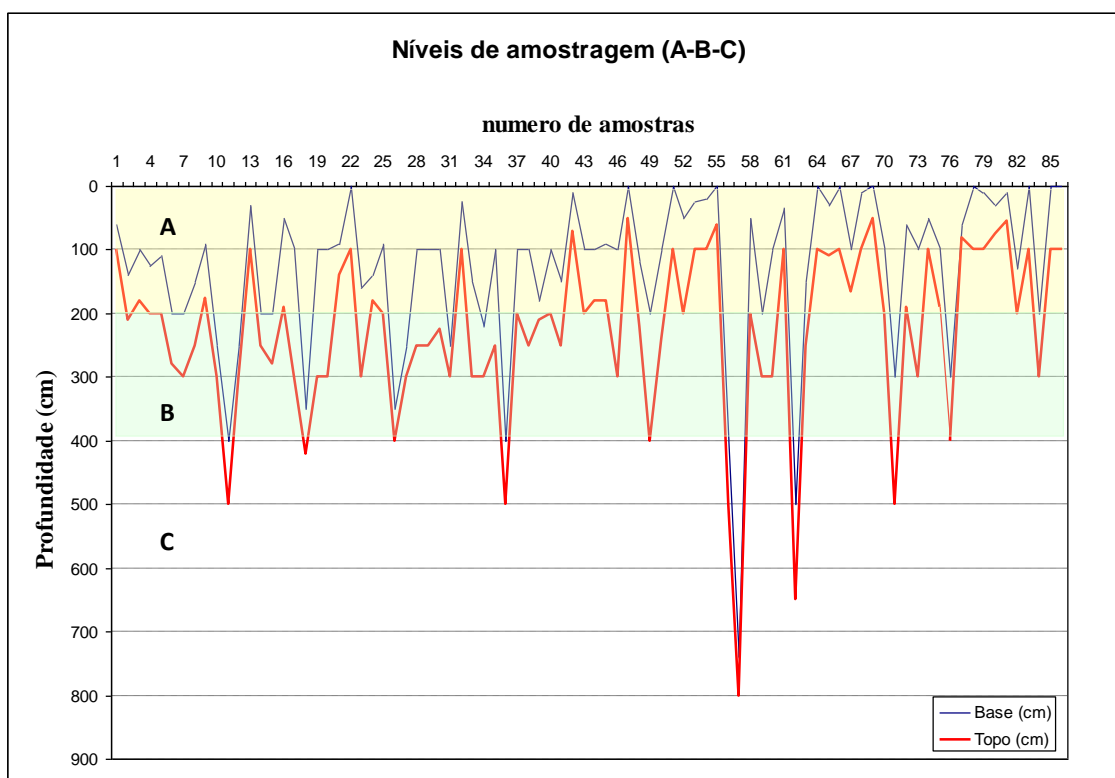


Figura 4.1 - Níveis para o caso de estudo

Relativamente à existência de amostras com coordenadas repetidas, verificou-se que o nível A apresentava repetição em 1 coordenada, o nível B em 2 coordenadas, e 2 coordenadas para o nível C. O critério de utilização para as amostras com coordenadas repetidas teve em conta as amostras, que apresentassem na sua totalidade os valores mais elevados. No total, para efeitos deste estudo, apenas se consideraram 96 amostras (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 - Amostras por nível para o caso de estudo

Nível	Topo (cm)	Base (cm)	Número Amostras
A	0	200	46
B	200	400	40
C	400	800	10

Foi efectuada, para cada nível amostrado, uma análise univariada das variáveis F1, F2, F3 e F4.

Na tabela 4.3 apresenta-se a informação estatística das 4 variáveis para todos os níveis, e a sua relação com o respectivo limite de referência.

Tabela 4.3 – Estatísticos Básicos para F1, F2, F3 e F4 por níveis e respectivos valores de referência

Elemento químico	F1			F2			F3			F4		
Limite de Referência	50 mg/kg			98 mg/kg			300 mg/kg			2800 mg/kg		
Nível	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Mínimo	2,5	2,5	2,5	5	5	5	7,5	7,5	7,5	10	10	10
Máximo	1300	270	15	8000	2120	370	67700	24910	2700	77000	28000	3100
Média (m)	83,21	31,9	4,8	751,2	342,4	77,5	5960,82	2463,6	443	6870,44	2849,5	529
Desvio Padrão (σ)	234,6	61	4,1	1695	509,3	131,1	13701,7	4668,4	839	15754,4	5254,7	977,4
Coefficiente de variação (σ/m)	2,82	1,91	0,9	2,26	1,49	1,69	2,3	1,89	1,9	2,29	1,84	1,85
Coefficiente de assimetria	3,82	2,8	1,66	2,99	2,18	1,48	3,1	3,32	1,95	3,06	3,27	1,85

Numa primeira análise é de referir que em todos os níveis amostrados existe pelo menos uma amostra de solo com teores acima dos valores de referência, com excepção da variável F1 no nível C. Refere-se também que, em termos gerais, os coeficientes de variação são bastante elevados (superiores a 1) pelo que se prevêem dificuldade para a estimação geoestatística da distribuição das variáveis no solo. Relativamente à distribuição dos teores das variáveis, observa-se forte assimetria positiva, em todos os níveis de solo amostrado.

4.2.1.1. Distribuição dos contaminantes no nível A.

Variável F1

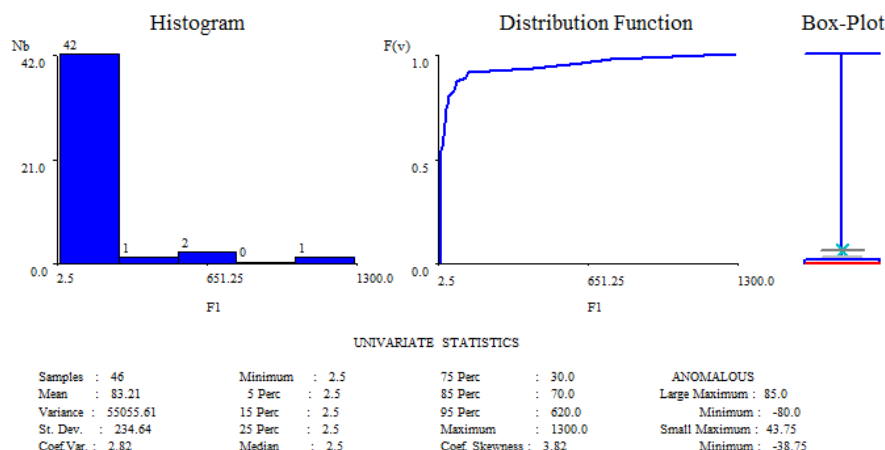


Figura 4.2 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F1 no nível A

O gráfico representando na Figura 4.2 representa o histograma e os estatísticos básicos para F1 (C8 – C10) e mostra uma assimetria bastante positiva na distribuição de 3,82 e um coeficiente de variação de 2,82, pelo que deverão existir dificuldades de estimação desta variável neste nível.

Os valores da variável compreendem-se entre os 2,5 mg/kg de mínimo e os 1300 mg/kg de máximo. A média situa-se nas 83,21 mg/kg e a mediana nas 2,5 mg/kg, isto é, 50% dos dados apresentam teores iguais ou menores que 2,5 mg/kg. Em 75% dos dados existem teores iguais ou inferiores a 30 mg/kg, isto é, encontra-se 20 mg/kg abaixo do valor de referência de 50 mg/kg, para esta variável.

Na figura 4.3 observam-se as amostras que estão acima ou abaixo do valor de referência.

Nível A

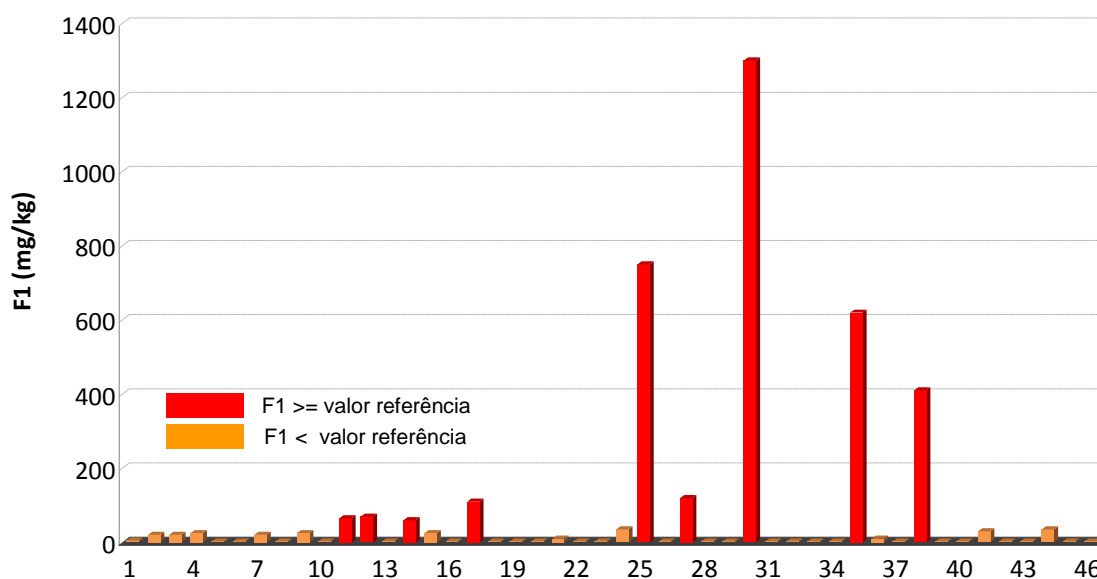


Figura 4.3 - Teores para F1 das 46 amostras recolhidas no nível A

Na análise do gráfico (Figura 4.3), verifica-se que para a variável F1, no nível A, apenas 9 das 46 amostras (19,5%) se encontram acima do valor de referência de 50 mg/kg.

Variável F2

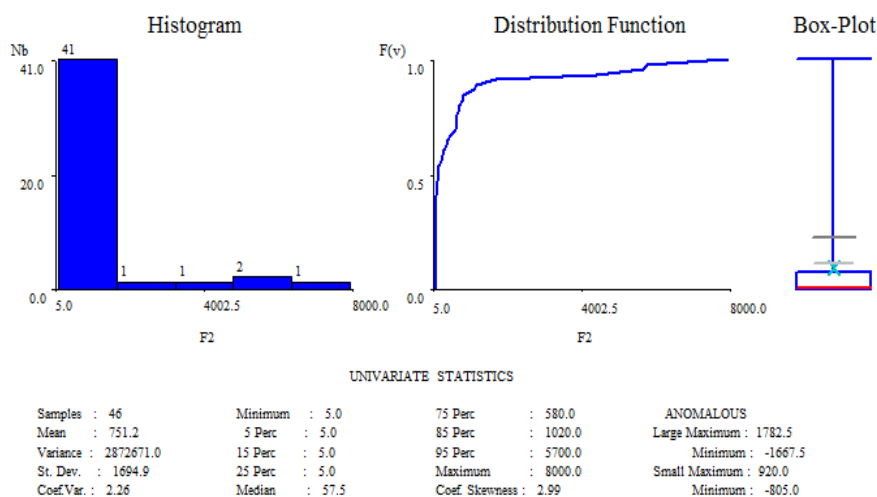


Figura 4.4 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F2 no nível A.

O gráfico (Figura 4.4) representa o histograma e os estatísticos básicos para F2 (C10 – C14), onde mostra uma assimetria bastante positiva na distribuição de 2,99 e um coeficiente de variação de 2,26. Assim, deverão existir dificuldades de estimação desta variável neste nível.

Os valores da variável compreendem-se entre os 5 mg/kg de mínimo e os 8000 mg/kg de máximo. A média situa-se nas 751,2 mg/kg e a mediana nos 57,5 mg/kg, ou seja, 50% dos

dados apresentam teores iguais ou menores que 57,5 mg/kg. Em 75% dos dados existem teores iguais ou inferiores a 580 mg/kg, encontra-se, assim, 482 mg/kg acima do valor de referência de 98 mg/kg, para esta variável.

Na figura 4.5 observam-se as amostras que estão acima ou abaixo do valor de referência.

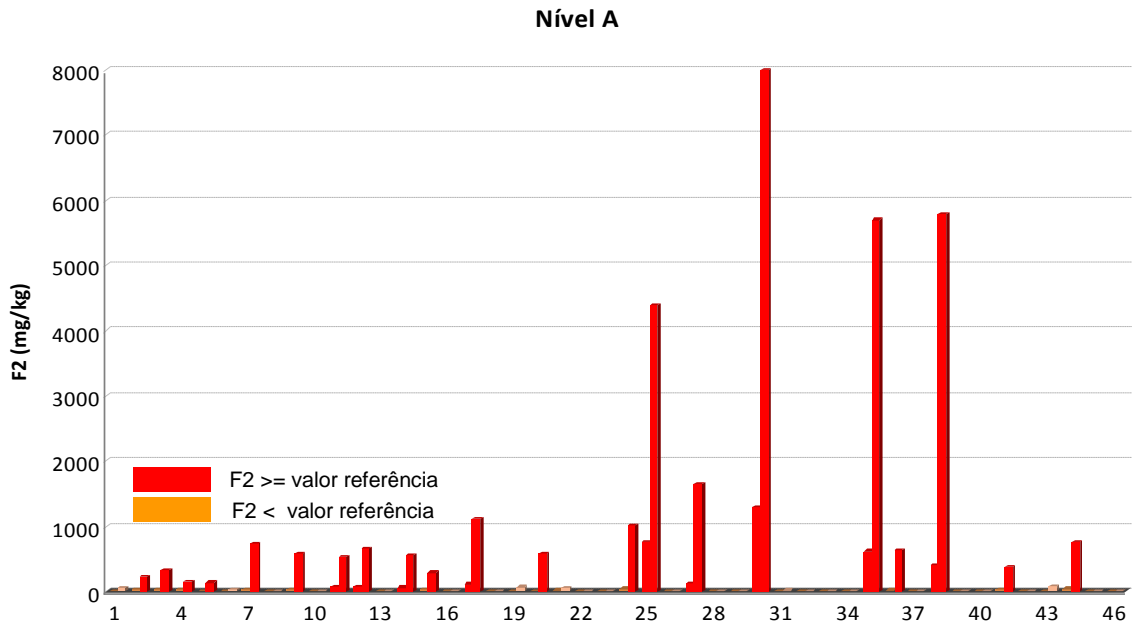


Figura 4.5 - Teores para F2 das 46 amostras recolhidas no nível A

Na análise do gráfico (Figura 4.5), verifica-se que para a variável F2, no nível A, 21 das 46 amostras (45,65%) se encontram acima do valor de referência de 98 mg/kg.

Variável F3

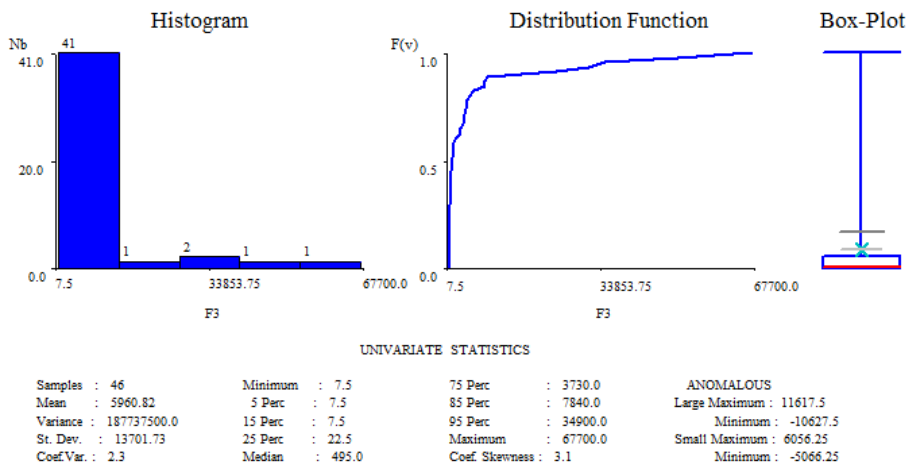


Figura 4.6 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F3 no nível A.

O gráfico (Figura 4.6) representa o histograma e os estatísticos básicos para F3 (C14 – C34), onde mostra uma assimetria bastante positiva na distribuição de 3,1 e um coeficiente de variação de 2,3 pelo que se prevê a existência de dificuldades de estimação desta variável neste nível.

Os valores da variável compreendem-se entre os 7,5 mg/kg de mínimo e os 67700 mg/kg de máximo. A média situa-se nas 5960,82 mg/kg e a mediana nos 495 mg/kg, ou seja, 50% dos dados apresentam teores iguais ou menores que 495 mg/kg. Em 75% dos dados existem teores iguais ou inferiores a 3730 mg/kg, encontra-se, assim, 3430 mg/kg acima do valor de referência de 300 mg/kg, para esta variável.

Na figura 4.7 observam-se as amostras que estão acima ou abaixo do valor de referência.

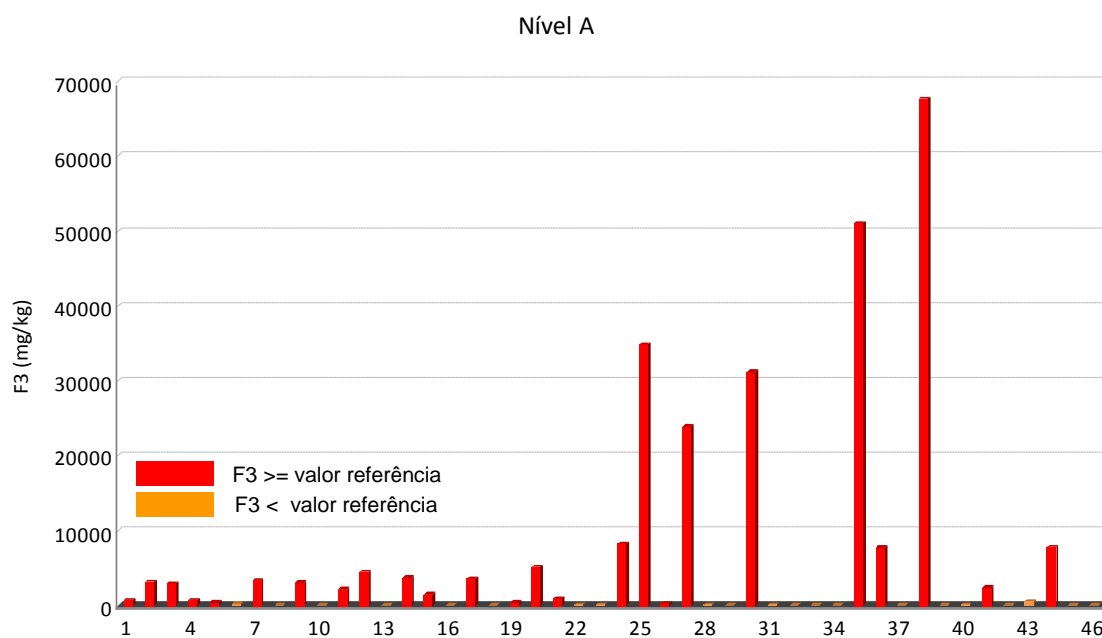


Figura 4.7 - Teores para F3 das 46 amostras recolhidas no nível A

Na análise do gráfico (Figura 4.7), verifica-se que para a variável F3, no nível A, 26 das 46 amostras (56,52%) se encontram acima do valor de referência de 300 mg/kg.

Variável F4

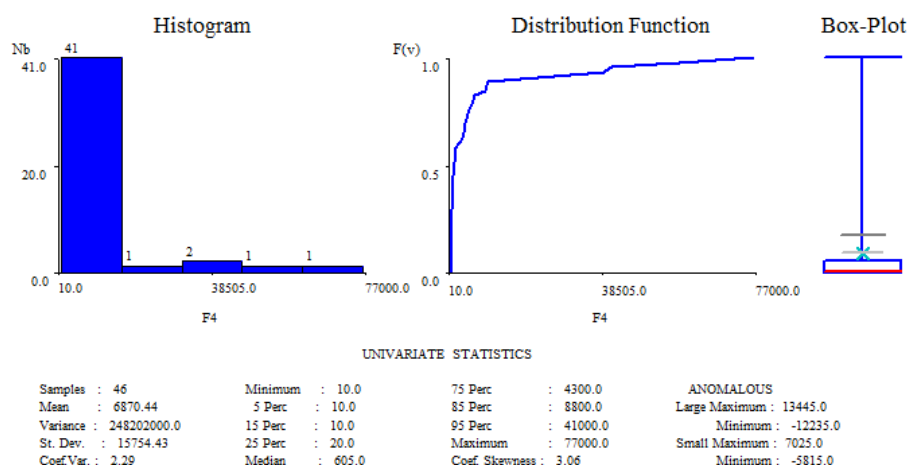


Figura 4.8 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F4 no nível A

O gráfico (Figura 4.8) representa o histograma e os estatísticos básicos para F4 (C34 – C40), onde mostra uma assimetria bastante positiva na distribuição de 3,06 e um coeficiente de variação de 2,29. Assim, deverão existir dificuldades de estimação desta variável neste nível.

Os valores da variável compreendem-se entre os 10 mg/kg de mínimo e os 77000 mg/kg de máximo. A média situa-se nas 6870,44 mg/kg e a mediana nos 605 mg/kg, ou seja, 50% dos dados apresentam teores iguais ou menores que 605 mg/kg. Em 75% dos dados existem teores iguais ou inferiores a 4300 mg/kg, encontra-se, assim, 1500 mg/kg acima do valor de referência de 2800 mg/kg, para esta variável.

Nan figura 4.9 observam-se as amostras que estão acima ou abaixo do valor de referência.

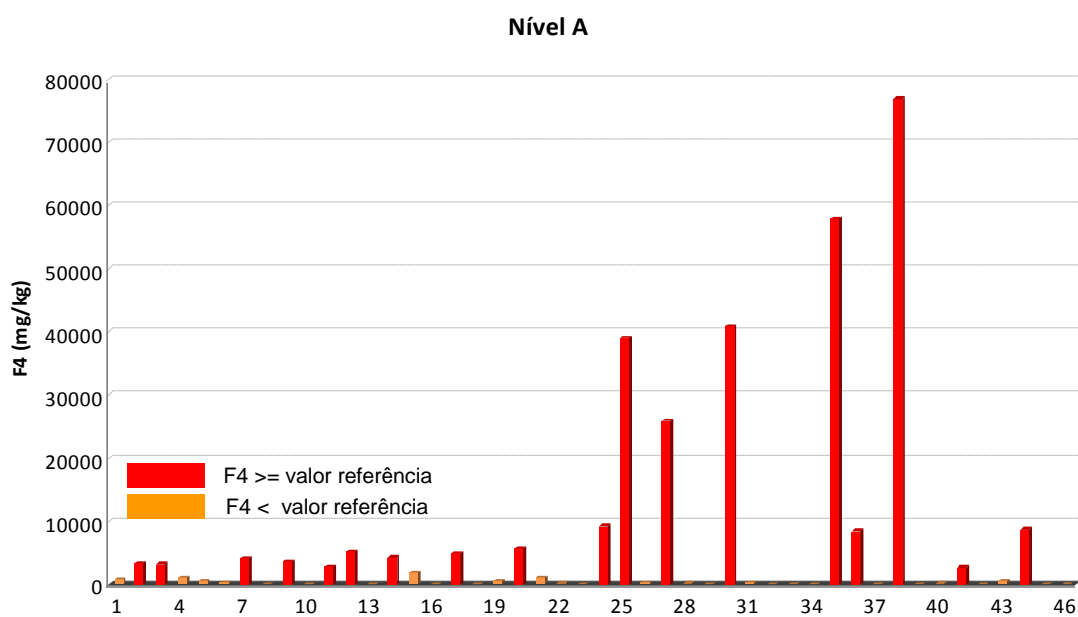


Figura 4.9 - Teores para F4 das 46 amostras recolhidas no nível A

Na análise do gráfico (Figura 4.9), verifica-se que para a variável F4, no nível A, 18 das 46 amostras (39,13 %) se encontram acima do valor de referência de 2800 mg/kg.

4.2.1.2. Distribuição dos contaminantes no nível B.

Variável F1

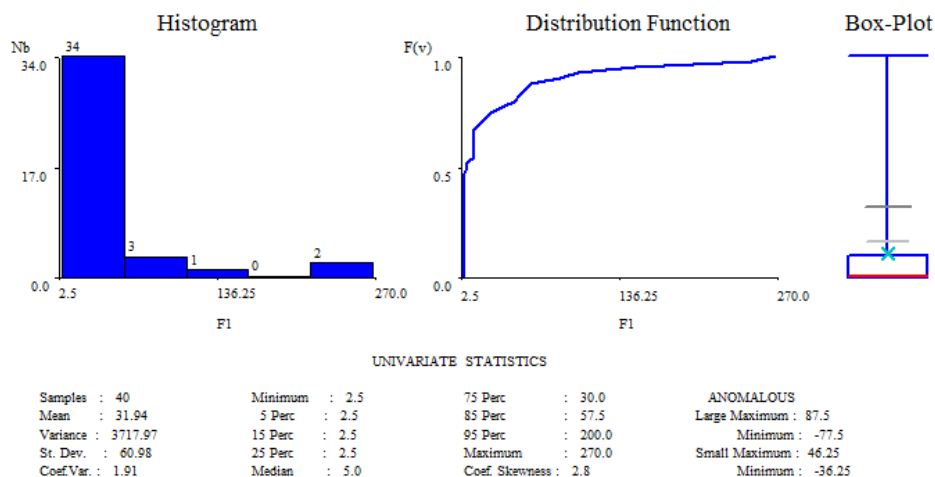


Figura 4.10 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F1 no nível B

O gráfico (Figura 4.10) representa o histograma e os estatísticos básicos para F1 (C8 – C10) e mostra uma assimetria positiva na distribuição de 1,91 e um coeficiente de variação de 2,8. Assim, deverão existir dificuldades de estimação desta variável neste nível.

Os valores da variável compreendem-se entre os 2,5 mg/kg de mínimo e os 270 mg/kg de máximo. A média situa-se nas 31,94 mg/kg e a mediana nas 5 mg/kg, isto é, 50% dos dados apresentam teores iguais ou menores que 5 mg/kg. Em 75% dos dados existem teores iguais ou inferiores a 30 mg/kg, isto é, encontra-se 20 mg/kg abaixo do valor de referência de 50 mg/kg, para esta variável.

Na figura 4.11 observam-se as amostras que estão acima ou abaixo do valor de referência.

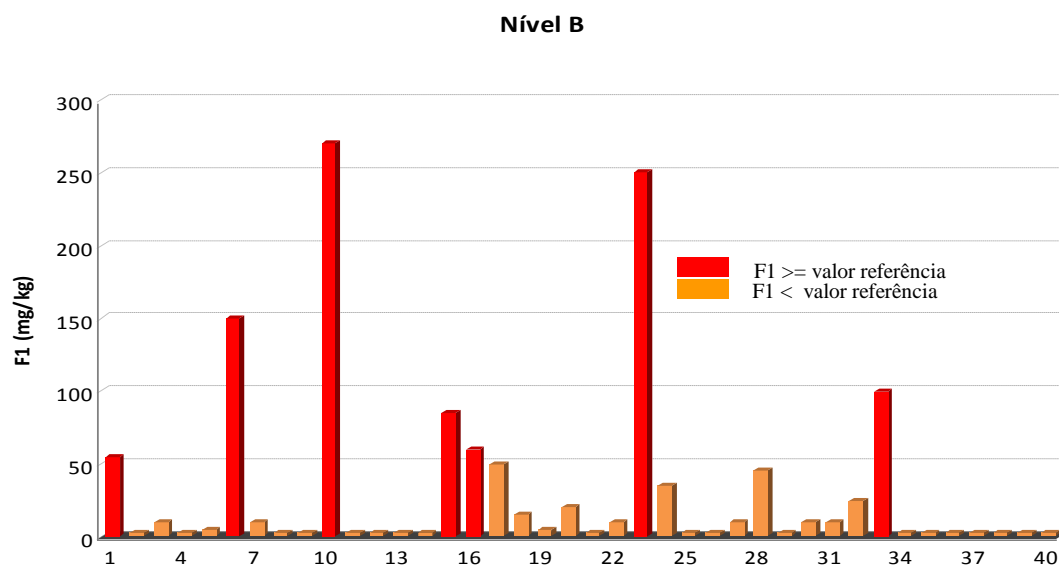


Figura 4.11 - Teores para F1 das 40 amostras recolhidas no nível B

Na análise do gráfico (Figura 4.11), verifica-se que para a variável F1, no nível B, apenas 7 das 40 amostras (17,5%) se encontram acima do valor de referência de 50 mg/kg.

Variável F2

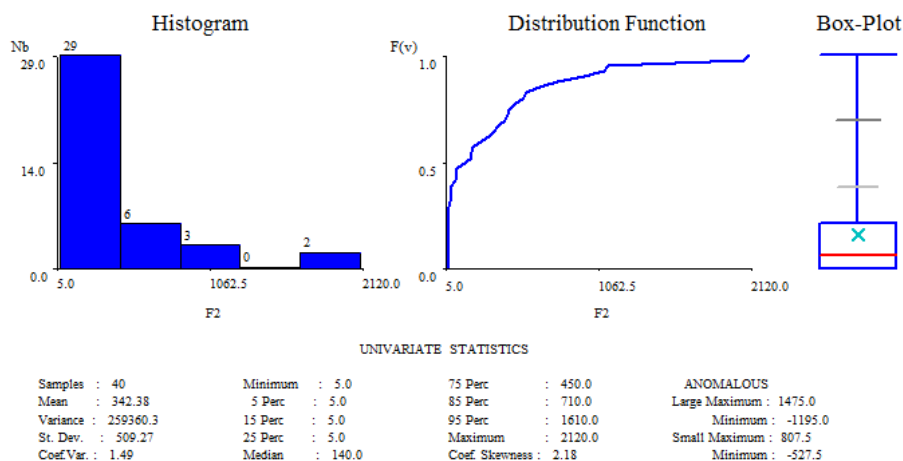


Figura 4.12 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F2 no nível B

O gráfico (Figura 4.12) representa o histograma e os estatísticos básicos para F2 (C10 – C14), onde mostra uma assimetria bastante positiva na distribuição de 2,18 e um coeficiente de variação de 1,49. Assim, deverão existir dificuldades de estimação desta variável neste nível.

Os valores da variável compreendem-se entre os 5 mg/kg de mínimo e os 2120 mg/kg de máximo. A média situa-se nas 342,38 mg/kg e a mediana nos 140 mg/kg, ou seja, 50% dos dados apresentam teores iguais ou menores que 140 mg/kg. Em 75% dos dados existem teores

iguais ou inferiores a 450 mg/kg, encontra-se, assim, 352 mg/kg acima do valor de referência de 98 mg/kg, para esta variável.

Na figura 4.13 observam-se as amostras que estão acima ou abaixo do valor de referência.

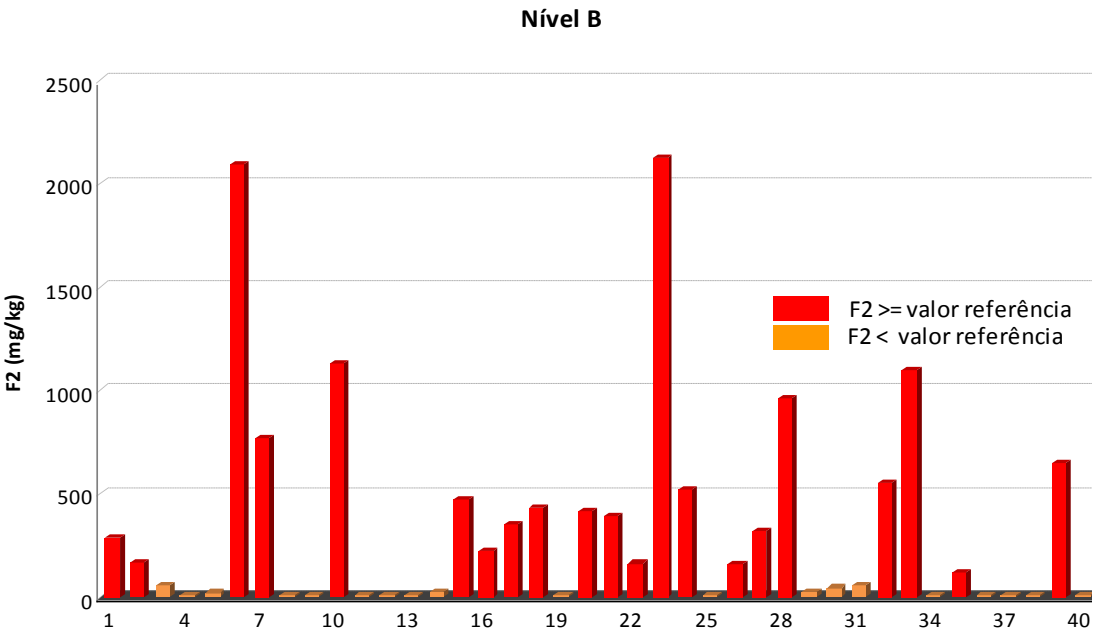


Figura 4.13 - Teores para F2 das 40 amostras recolhidas no nível B

Na análise do gráfico (Figura 4.13), verifica-se que para a variável F2, no nível B, 21 das 46 amostras (45,65%) se encontram acima do valor de referência de 98 mg/kg, homologamente ao que se verificou no nível A.

Variável F3

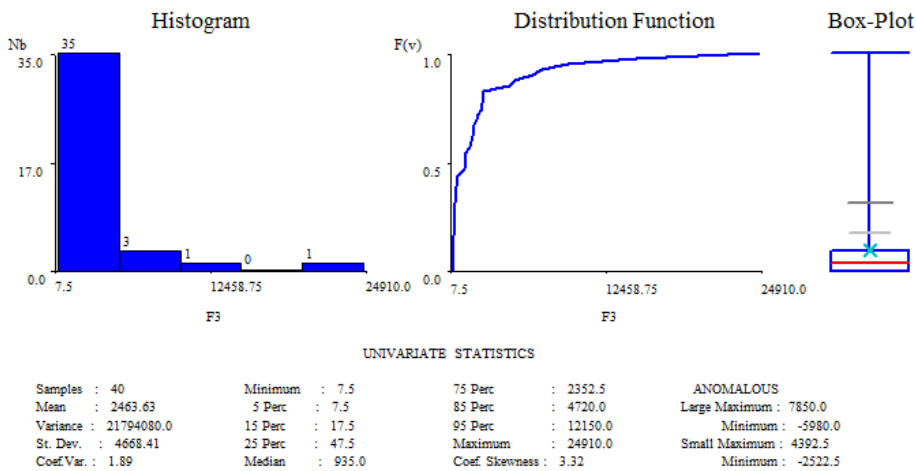


Figura 4.14 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F3 no nível B

O gráfico (Figura 4.14) representa o histograma e os estatísticos básicos para F3 (C14 – C34), onde mostra uma assimetria bastante positiva na distribuição de 3,32 e um coeficiente de variação de 1,89. Assim, deverão existir dificuldades de estimação desta variável neste nível.

Os valores da variável compreendem-se entre os 7,5 mg/kg de mínimo e os 24910 mg/kg de máximo. A média situa-se nas 2463,63 mg/kg e a mediana nos 495 mg/kg, ou seja, 50% dos dados apresentam teores iguais ou menores que 935 mg/kg. Em 75% dos dados existem teores iguais ou inferiores a 2352,5 mg/kg, encontra-se, assim, 2052,5 mg/kg acima do valor de referência de 300 mg/kg, para esta variável.

Na figura 4.15 observam-se as amostras que estão acima ou abaixo do valor de referência.

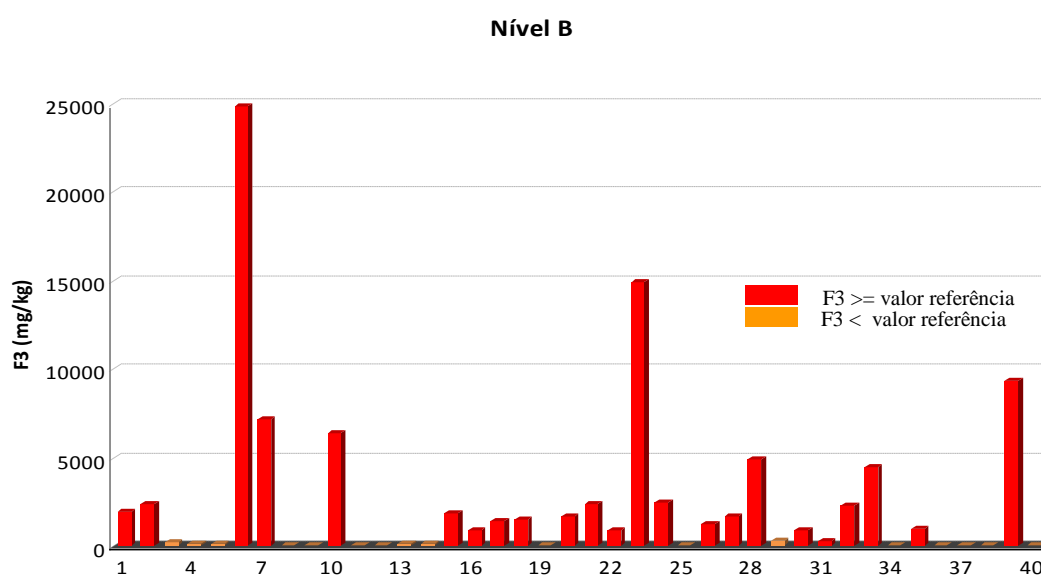


Figura 4.15 - Teores para F3 das 40 amostras recolhidas no nível B

Na análise do gráfico (Figura 4.15), verifica-se que para a variável F3, no nível B, 22 das 46 amostras (47,82%) se encontram acima do valor de referência de 300 mg/kg.

Variável F4

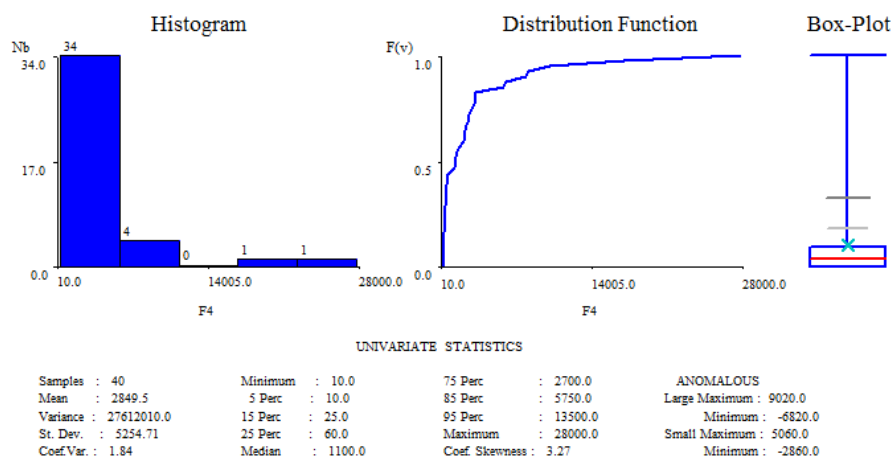


Figura 4.16 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F4 no nível B

O gráfico (Figura 4.16) representa o histograma e os estatísticos básicos para F4 (C34 – C40), onde mostra uma assimetria bastante positiva na distribuição de 3,27 e um coeficiente de variação de 1,84. Assim, deverão existir dificuldades de estimação desta variável neste nível.

Os valores da variável compreendem-se entre os 10 mg/kg de mínimo e os 28000 mg/kg de máximo. A média situa-se nas 2849,5 mg/kg e a mediana nos 1100 mg/kg, ou seja, 50% dos dados apresentam teores iguais ou menores que 1100 mg/kg. Em 75% dos dados existem teores iguais ou inferiores a 2700 mg/kg, encontra-se, assim, 100 mg/kg abaixo do valor de referência de 2800 mg/kg, para esta variável.

Na figura 4.17 observam-se as amostras que estão acima ou abaixo do valor de referência.

Nível B

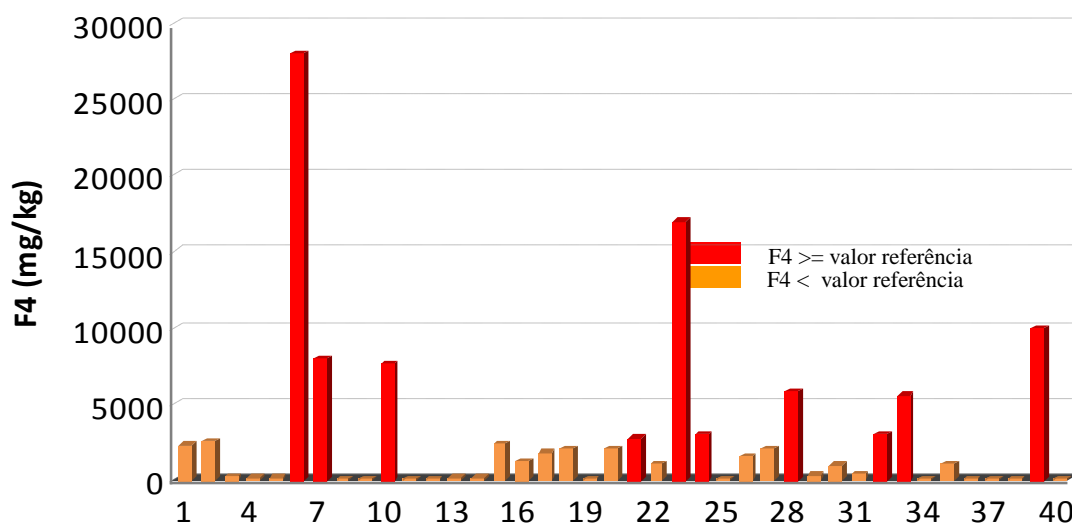


Figura 4.17 - Teores para F4 das 40 amostras recolhidas no nível B

Na análise do gráfico (Figura 4.17) verifica-se que para a variável F4, no nível B, 10 das 46 amostras (21,73 %) se encontram acima do valor de referência de 2800 mg/kg.

4.2.1.3. Distribuição contaminantes nível C.

Variável F1

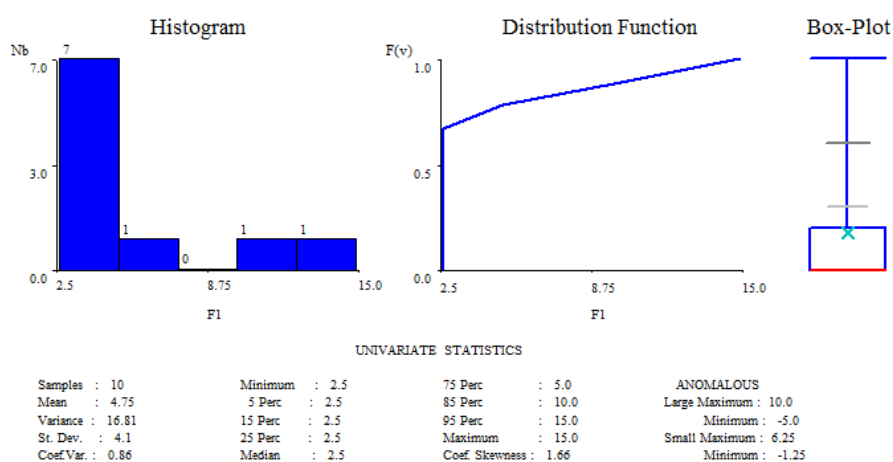


Figura 4.18 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F1 no nível C

O gráfico (Figura 4.18) representa o histograma e os estatísticos básicos para F1 (C8 – C10) e mostra uma assimetria positiva na distribuição de 1,66 e um coeficiente de variação de 0,86.

Os valores da variável compreendem-se entre os 2,5 mg/kg de mínimo e os 15 mg/kg de máximo. A média situa-se nas 4,75 mg/kg e a mediana nas 2,5 mg/kg, isto é, 50% dos dados apresentam teores iguais ou menores que 2,5 mg/kg. Em 75% dos dados existem teores iguais ou inferiores a 5 mg/kg, isto é, encontra-se 45 mg/kg abaixo do valor de referência de 50 mg/kg, para esta variável.

Na figura 4.19 observam-se as amostras que estão acima ou abaixo do valor de referência.

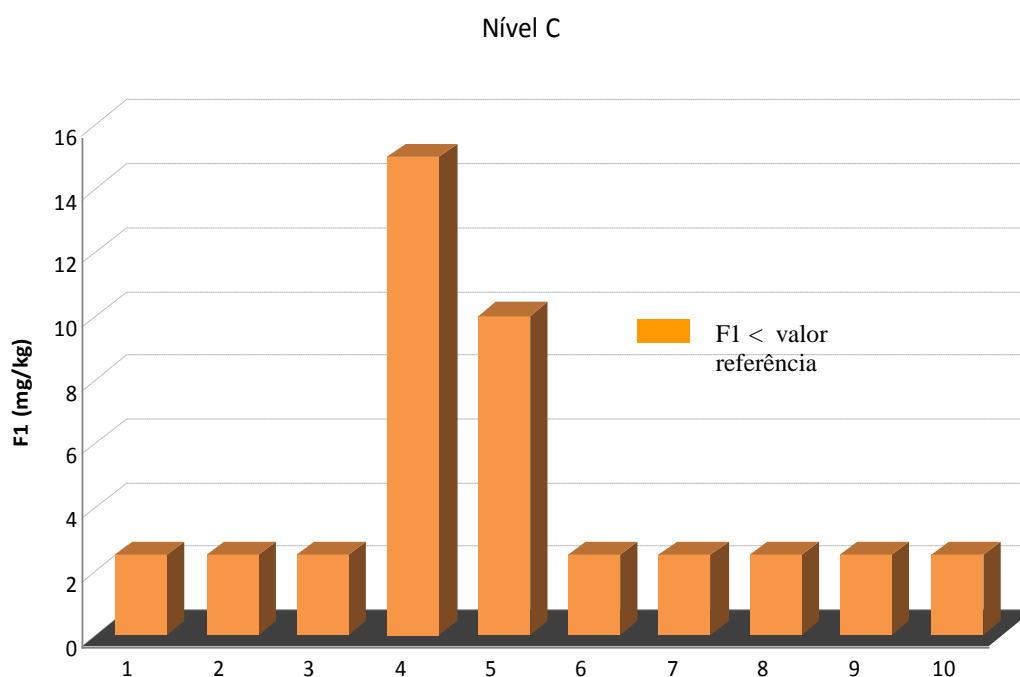


Figura 4.19 - Teores para F1 das 10 amostras recolhidas no nível C

Na análise do gráfico (Figura 4.19), verifica-se que para a variável F1, no nível C, nenhuma das 10 amostras se encontra acima do valor de referência de 50 mg/kg.

Variável F2

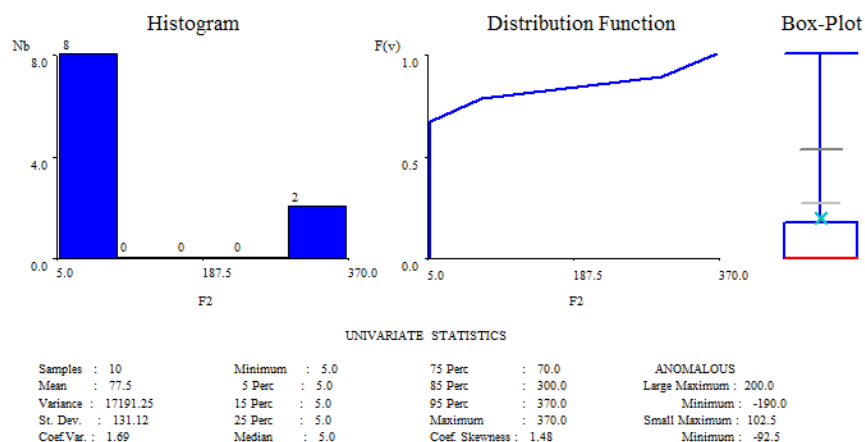


Figura 4.20 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F2 no nível C.

O gráfico (Figura 4.20) representa o histograma e os estatísticos básicos para F2 (C10 – C14), onde mostra uma assimetria positiva na distribuição de 1,48 e um coeficiente de variação de 1,69.

Os valores da variável compreendem-se entre os 5 mg/kg de mínimo e os 370 mg/kg de máximo. A média situa-se nas 77,5 mg/kg e a mediana é 5 mg/kg, ou seja, 50% dos dados apresentam teores iguais ou menores que 5 mg/kg. Em 75% dos dados existem teores iguais ou inferiores a 70 mg/kg, encontra-se, assim, 28 mg/kg abaixo do valor de referência de 98 mg/kg, para esta variável.

No gráfico (Figura 4.21) tem-se uma perspectiva de quais as variáveis, para a variável F2, que se encontram acima do valor de referência.

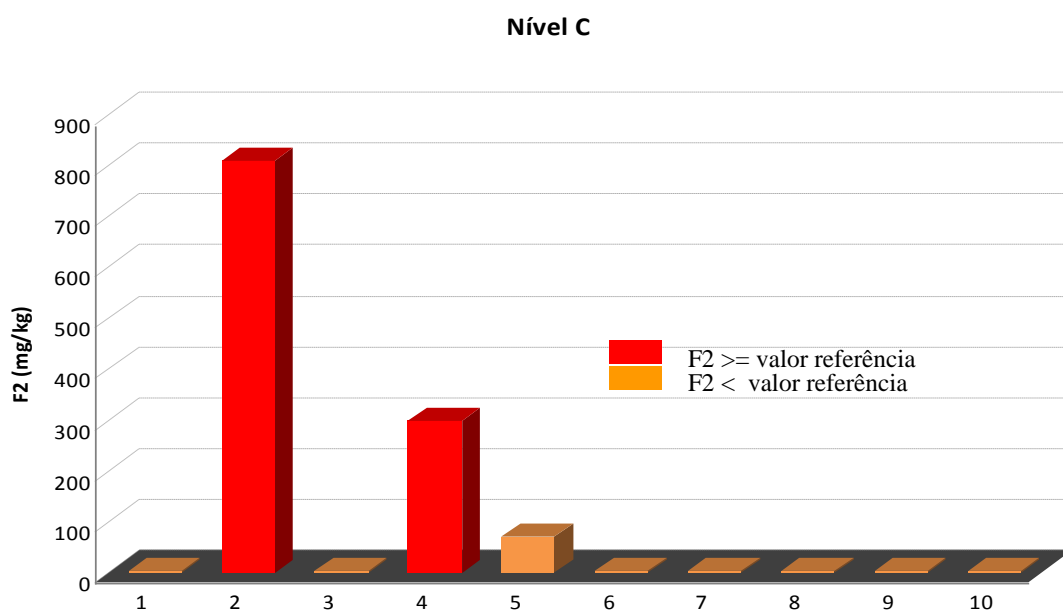


Figura 4.21 - Teores para F2 das 10 amostras recolhidas no nível C

Na análise do gráfico (Figura 4.21), verifica-se que para a variável F2, no nível C, apenas 2 das 10 amostras (20%) se encontram acima do valor de referência de 98 mg/kg.

Variável F3

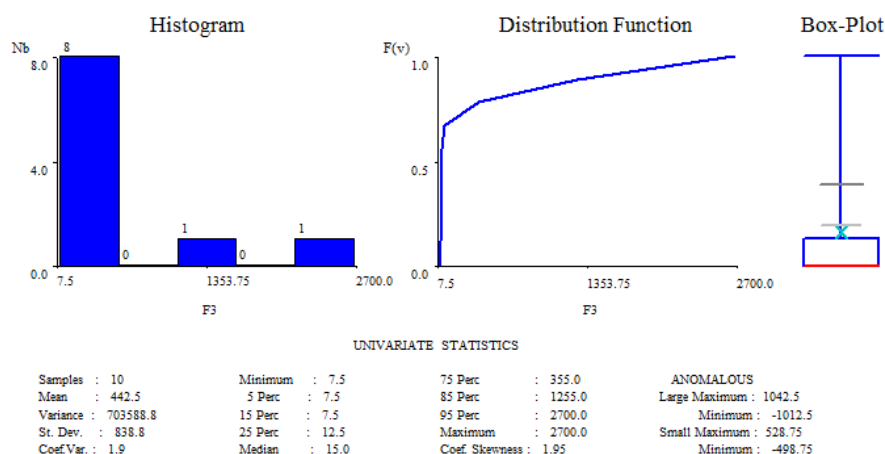


Figura 4.22 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F3 no nível C.

O gráfico (Figura 4.22) representa o histograma e os estatísticos básicos para F3 (C14 – C34), onde mostra uma assimetria positiva na distribuição de 1,95e um coeficiente de variação de 1,9. E apresenta, também, uma enorme variância de 703588,8.

Os valores da variável compreendem-se entre os 7,5 mg/kg de mínimo e os 2700 mg/kg de máximo. A média situa-se nas 442,5 mg/kg e a mediana nos 15 mg/kg, ou seja, 50% dos dados apresentam teores iguais ou menores que 15 mg/kg. Em 75% dos dados existem teores iguais ou inferiores a 355 mg/kg, encontra-se, assim, 55 mg/kg acima do valor de referência de 300 mg/kg, para esta variável.

No gráfico (Figura 4.23) tem-se uma perspectiva de quais as variáveis, para a variável F3, que se encontram acima do valor de referência.

Nível C

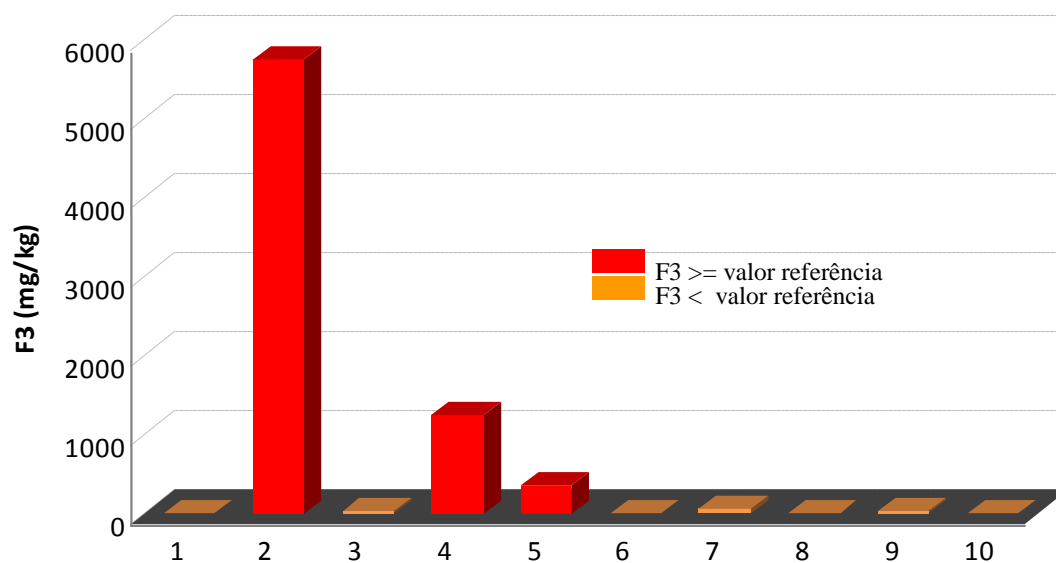


Figura 4.23 - Teores para F3 das 10 amostras recolhidas no nível C

Na análise do gráfico (Figura 4.23), verifica-se que para a variável F3, no nível C, 3 das 10 amostras (30%) se encontram acima do valor de referência de 300 mg/kg.

Variável F4

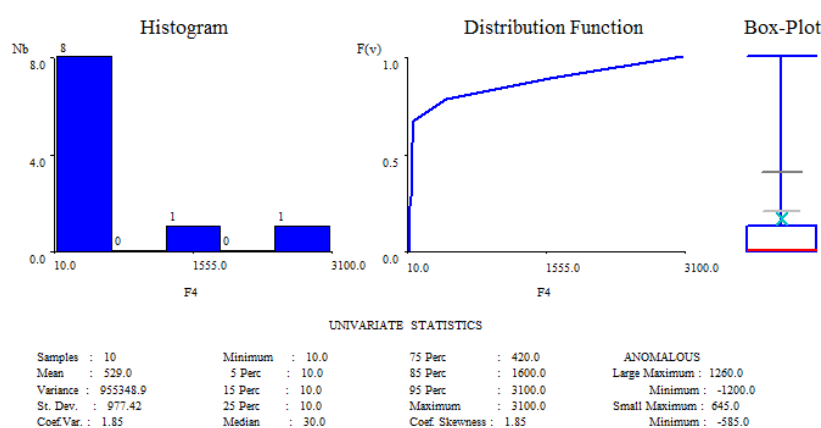


Figura 4.24 - Histograma e Estatísticos Básicos da variável F4 no nível C.

O gráfico (Figura 4.24) representa o histograma e os estatísticos básicos para F4 (C34 – C40), onde mostra uma assimetria positiva na distribuição de 1,85 e um coeficiente de variação de 1,85. E apresenta, também, uma enorme variância de 955348,9.

Os valores da variável compreendem-se entre os 10 mg/kg de mínimo e os 3100 mg/kg de máximo. A média situa-se nas 529 mg/kg e a mediana nos 30 mg/kg, ou seja, 50% dos dados

apresentam teores iguais ou menores que 30 mg/kg. Em 75% dos dados existem teores iguais ou inferiores a 420 mg/kg, encontra-se, assim, 2380 mg/kg abaixo do valor de referência de 2800 mg/kg, para esta variável.

No gráfico (Figura 4.25) tem-se uma perspectiva de quais as variáveis, para a variável F4, que se encontram acima do valor de referência.

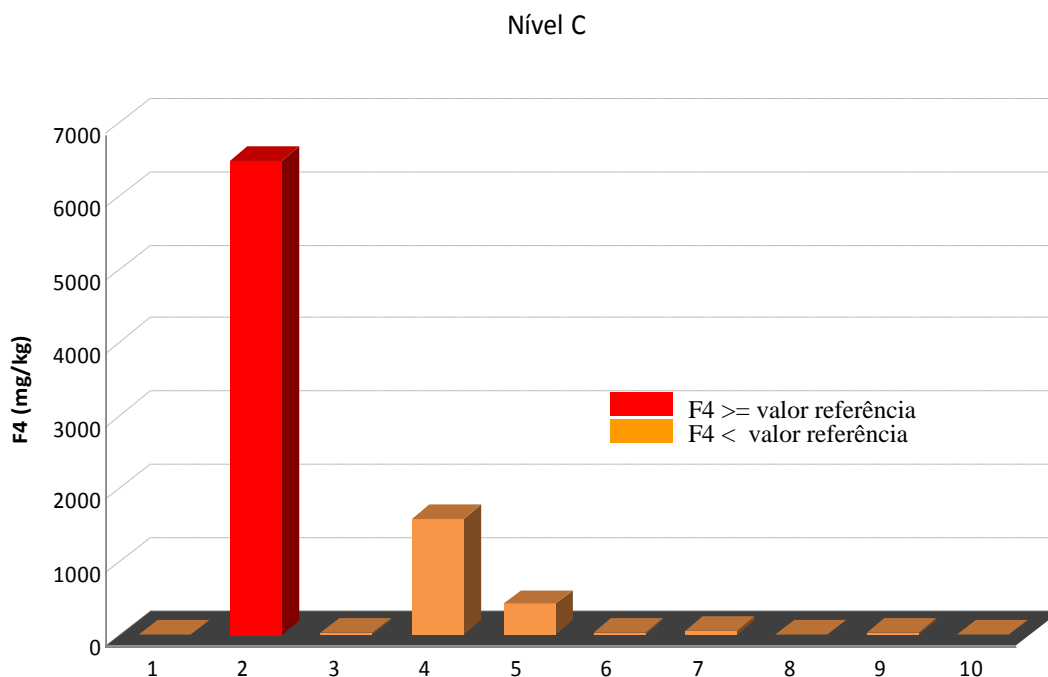


Figura 4.25 - Teores para F4 das 10 amostras recolhidas no nível C

Na análise do gráfico (Figura 4.25), verifica-se que para a variável F4, no nível C, apenas 10% das amostras se encontra acima do valor de referência de 2800 mg/kg.

Na fase seguinte efectuou-se a variografia para todas as variáveis para cada nível e efectuou-se o ajuste do modelo teórico que representasse a melhor distribuição e correlação de cada variável.

4.2.2. Estudo do comportamento espacial das variáveis: Variografia da indicatriz

Nesta fase pretende-se saber qual a continuidade espacial da contaminação. Esta será feita variável a variável, para todos os níveis, através do estudo variográfico, caracterizando-se assim, o fenómeno em questão.

Refere-se que para todas as variáveis, em todos os níveis, efectuou-se a análise variográfica omnidireccional.

Variável F1

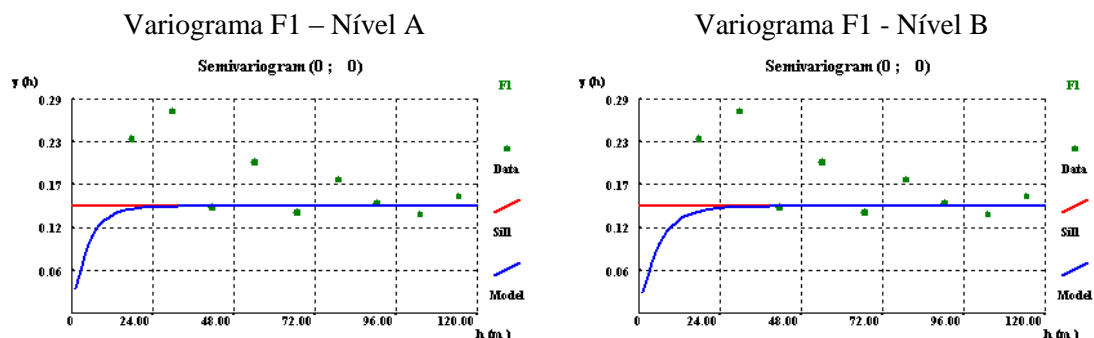


Figura 4.26 - Continuidade espacial F1 para os níveis A e B

Tabela 4.4 - Resumo informação variograma para a variável F1

Elemento químico	F1	
Nível	A	B
Modelo	Exponencial	Exponencial
Direcção	Omnidireccional	Omnidireccional
Amplitude (a)	120 m	17,47 m
Efeito de Pepita (C0)	0	0
Patamar (C1)	2872671,25	259360,32

Na análise dos variogramas (na Figura 4.26 e da Tabela 4.4) e verifica-se baixas amplitudes de correlação para o nível A e B, de 40 m e 17,68 m, respectivamente. No nível C não foi possível a realização do variograma, devido ao reduzido número de amostras. Existe uma enorme diferença da variância para os 2 níveis amostrados. Para os 2 variogramas foi ignorado o primeiro par de pontos.

Variável F2

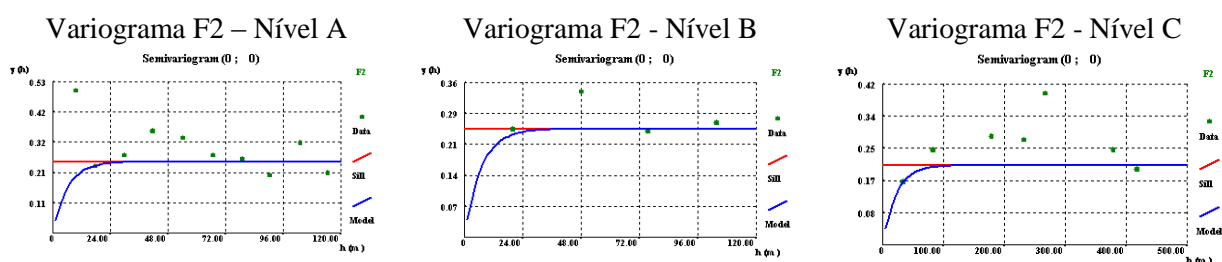


Figura 4.27 - Continuidade espacial F2 nos três níveis A, B e C.

Tabela 4.5 - Resumo informação variograma para a variável F2

Elemento químico	F2		
Nível	A	B	C
Modelo	Exponencial	Exponencial	Exponencial
Direcção	Omnidireccional	Omnidireccional	Omnidireccional
Amplitude (a)	40,04 m	17,68 m	80 m
Efeito de Pepita (C0)	0	0	0
Patamar (C1)	55054.95	3717,96	16,81

Na análise dos variogramas (Figura 4.27) e da Tabela 4.5 verifica-se uma da correlação do nível A nos 120 metros, metade da distância no nível C comparativamente ao nível A, e apenas de 17,47 metros no nível B. Assim, conclui-se que a variável F2 apresenta uma maior mobilidade á superfície, mas não apresenta uma relação linear em profundidade, visto que para o nível B a amplitude é menor que o nível C. Para os 3 variogramas foi ignorado o primeiro par de pontos.

Variável F3

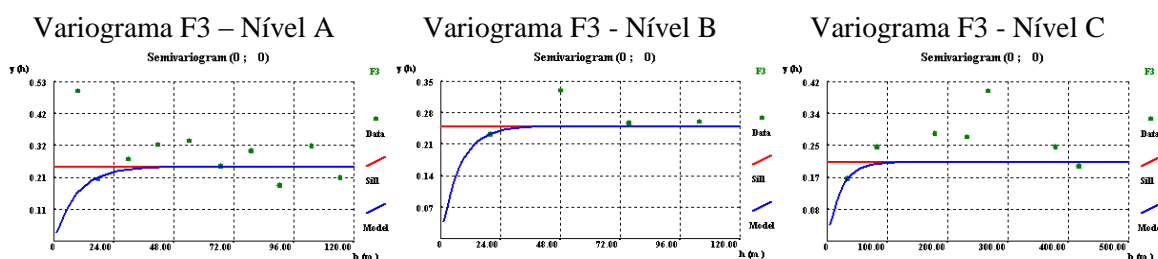


Figura 4.28 - Continuidade espacial F3 nos três níveis A, B e C.

Tabela 4.6 - Resumo informação variograma para a variável F3

Elemento químico	F3		
Nível	A	B	C
Modelo	Exponencial	Exponencial	Exponencial
Direcção	Omnidireccional	Omnidireccional	Omnidireccional
Amplitude (a)	180 m	21,58 m	61,22 m
Efeito de Pepita (C0)	0	0	0
Patamar (C1)	187737552	21794086	703575,84

Homologamente à variável F2, através da análise da Tabela 4.6 e da Figura 4.28 a variável F3 apresenta uma maior mobilidade á superfície, apresentando uma boa correlação aos 180m, mas não apresenta uma relação linear em profundidade, visto que para o nível B a amplitude é menor do que no nível C, com correlações aos 21,58 m e 61,22 m, respectivamente. Existe uma enorme diferença da variância para os 3 níveis. Para os 3 variogramas foi ignorado o primeiro par de pontos. Para os 3 variogramas foi ignorado o primeiro par de pontos.

Variável F4

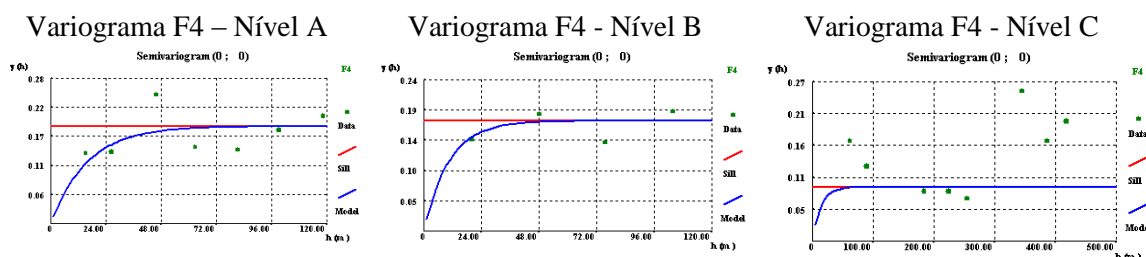


Figura 4.29 - Continuidade espacial F4 nos três níveis A, B e C.

Tabela 4.7 - Resumo informação variograma para a variável F4

Elemento químico	F4		
Nível	A	B	C
Modelo	Exponencial	Esférico	Esférico
Direcção	Omnidireccional	Omnidireccional	Omnidireccional
Amplitude (a)	180 m	17,47 m	60,26 m
Efeito de Pepita (C0)	0	0	0
Patamar (C1)	248201968	27612016	955331,42

Homologamente à variável F2 e F3, através da análise da Tabela 4.7 e da Figura 4.29, a variável F4 apresenta uma maior mobilidade á superfície, mas não apresenta uma relação linear em profundidade, visto que para o nível B a amplitude é menor do que no nível C, apresentando com correlações aos 17,47 m e 60,26 m, respectivamente

Para a variável F4 (fracção C34 – C40), não será efectuado, no presente estudo, a avaliação de risco devido a não existirem dados que relacionem a contaminação desta fracção com a saúde humana. Para os 3 variogramas foi ignorado o primeiro par de pontos.

4.2.3. Estimação da tendência das plumas de contaminação – Krigagem Normal Teores

Esta etapa foi efectuada recorrendo ao *Software GeoMs e Arcgis*. Após ter sido efectuado o estudo das 4 variáveis para os 3 níveis e depois de terem sido ajustados os modelos teóricos que mais se aproximam à distribuição espacial das variáveis, passou-se então à estimacção.

Nesta etapa foi utilizada, para cada nível, a Krigagem Normal (KN) para a estimacção de teores das variáveis F1, F2, F3 e F4 para os 3 níveis.

O resultado da estimacção dos teores reais de F1, F2, F3, F4 para os 3 níveis através da Krigagem Normal, apresenta-se da Figura 4.30 à Figura 4.35.

Nível A

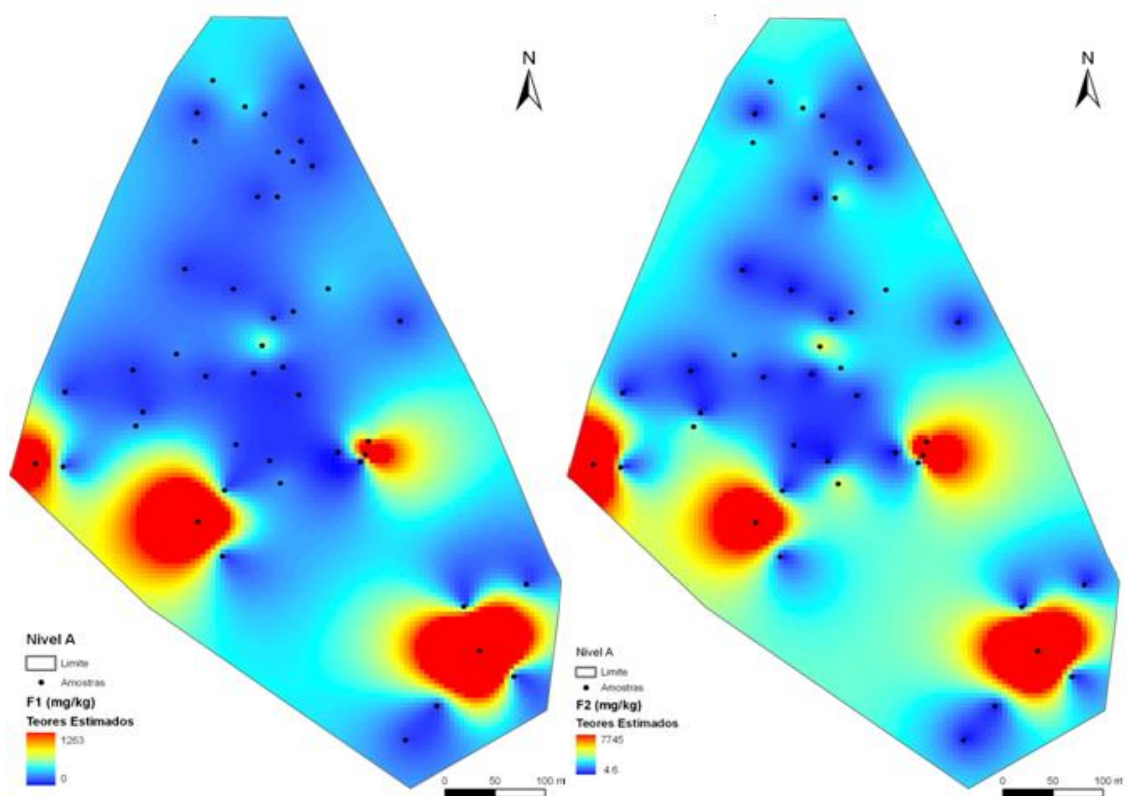


Figura 4.30 - Teores estimados de F1 e F2 (Nível A) (KN)

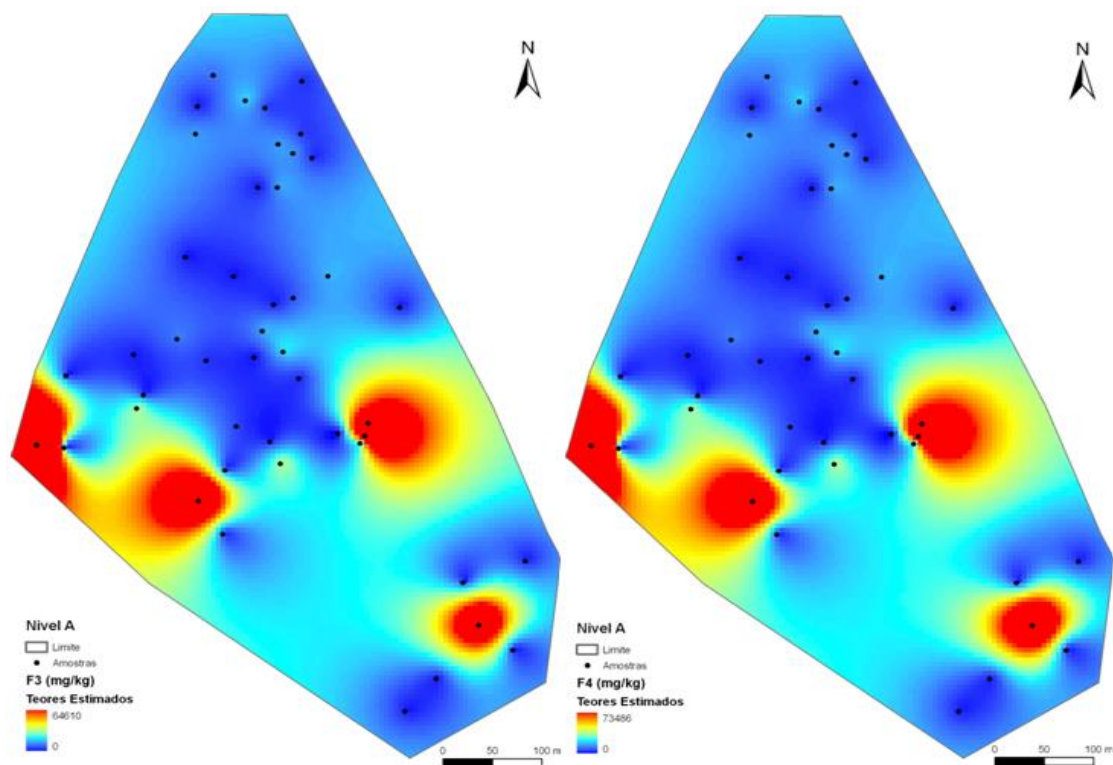


Figura 4.31 - Teores de F3 e F4 estimados (Nível A) (KN).

Nível B

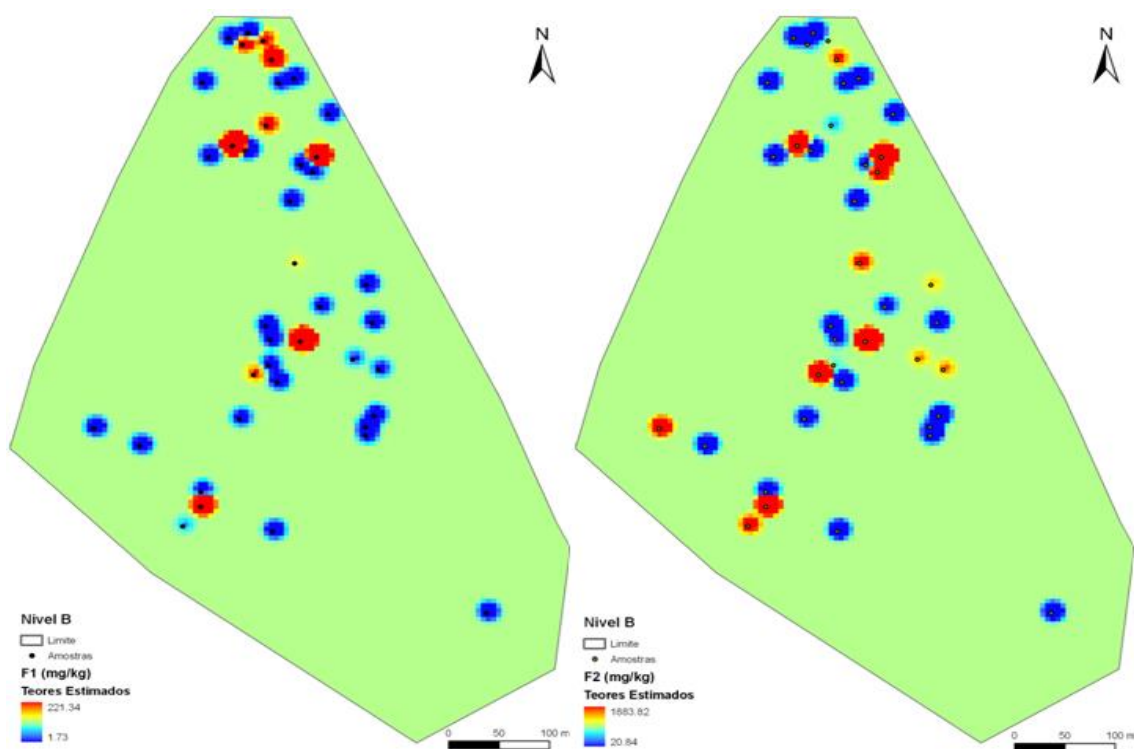


Figura 4.32 - Teores de F1 e F2 estimados (Nível B) (KN)

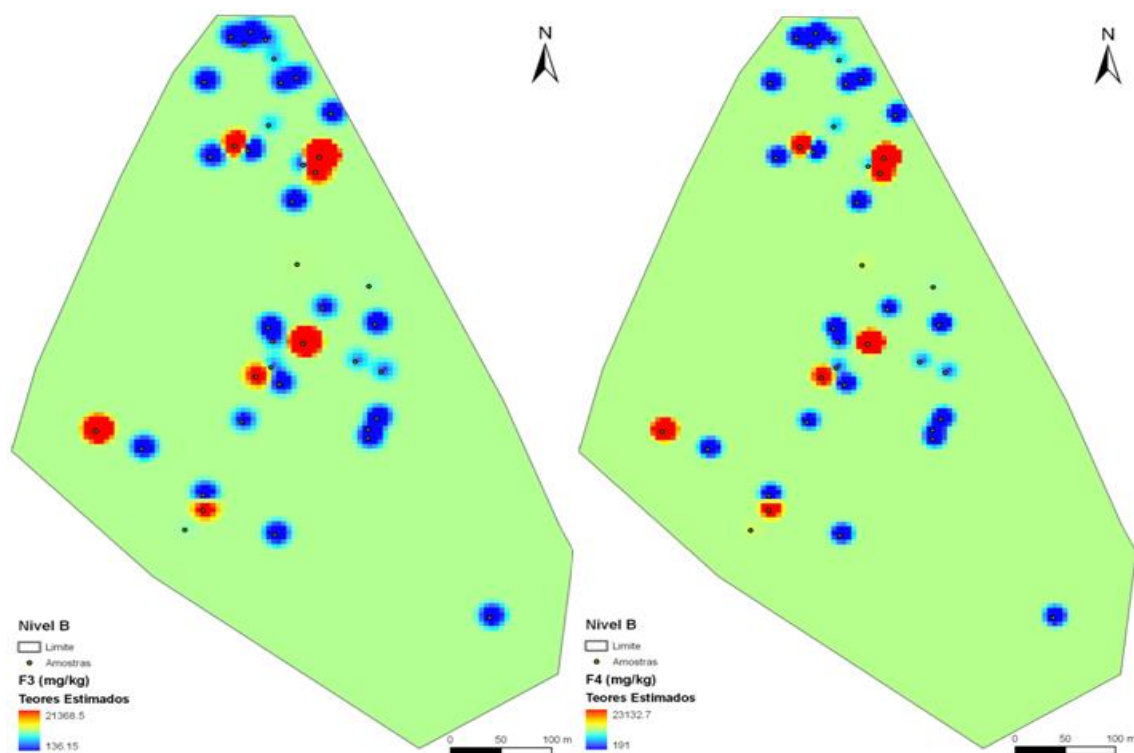


Figura 4.33 - Teores de F3 e F4 estimados (Nível B) (KN)

Nível C

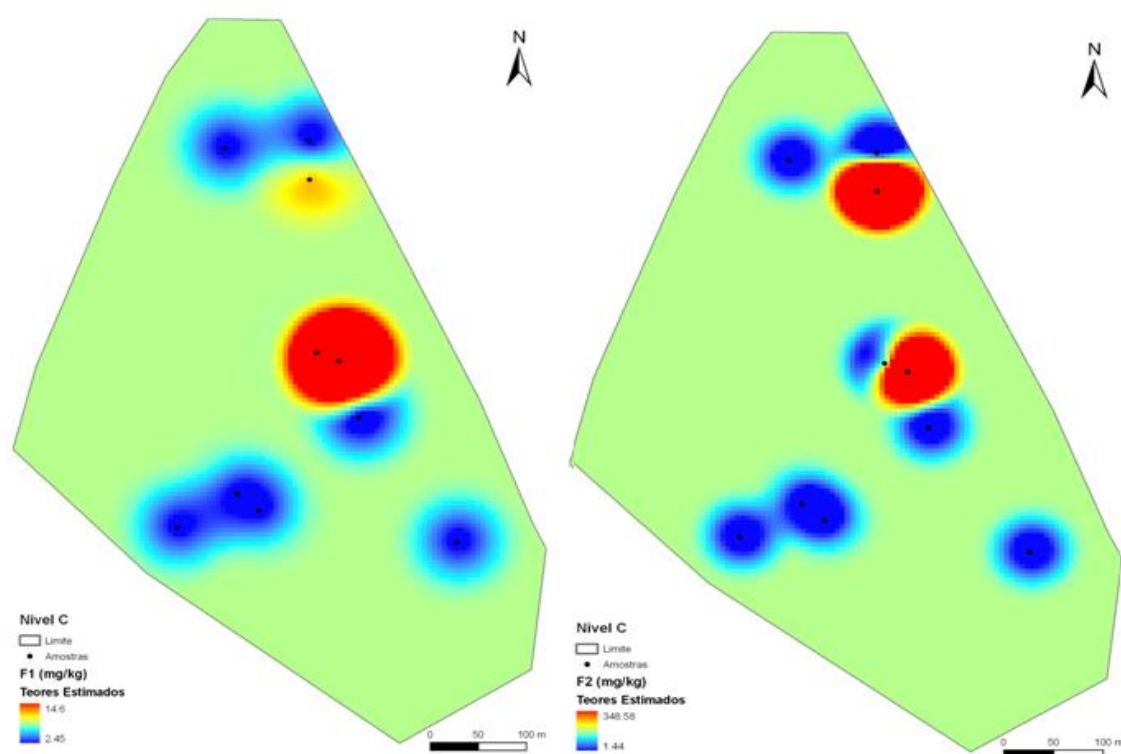


Figura 4.34 - Teores de F1 e F2 estimados (Nível C) (KN)

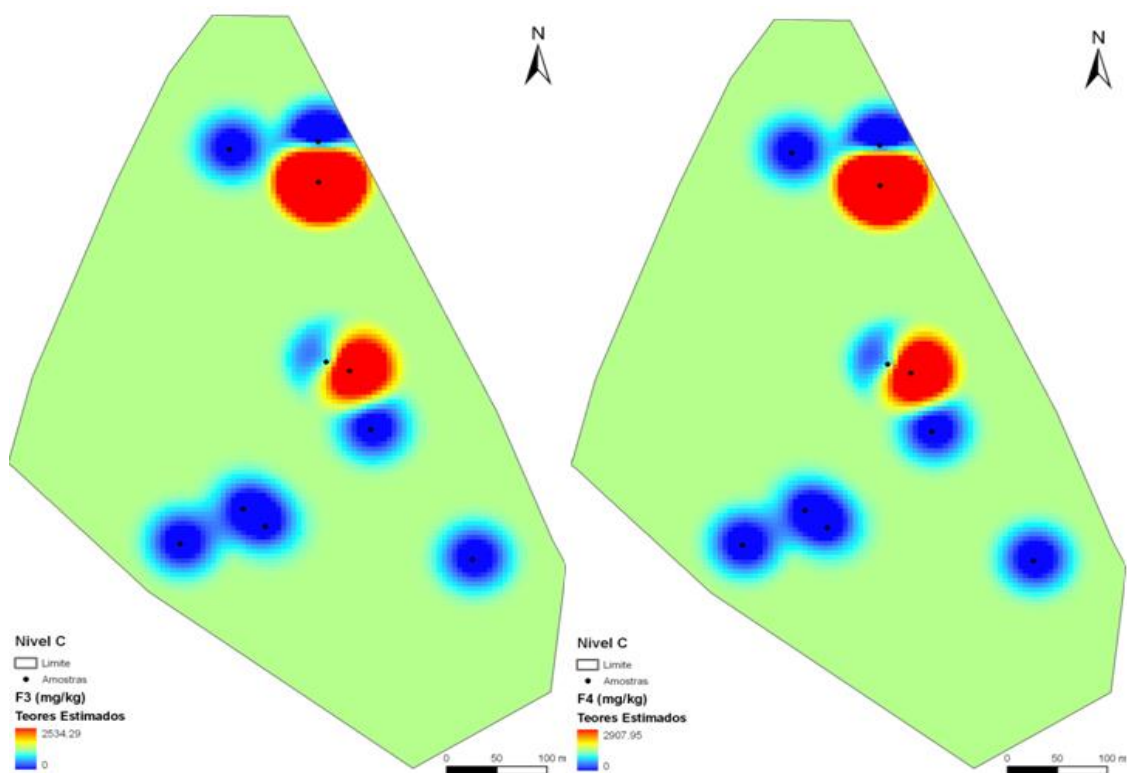


Figura 4.35 - Teores de F3 e F4 estimados (Nível C) (KN)

Nas figuras Figura 4.30, Figura 4.31 e Figura 4.35 os valores estimados com início em zero apresentavam-se inferiores aos valores mínimos amostrados, sendo negativos. Tal situação ocorre devido ao facto de existir uma imposição por parte do estimador para que a soma dos valores seja igual a 1, não garantindo a sua positividade. Para ponderadores mais distanciados dos pontos de amostra são atribuídos valores nulos ou negativos, ocorrendo, eventualmente, devido a zonas pouco amostradas. A alteração passou apenas por colocar o valor zero em detrimento dos valores negativos.

Conclui-se através da observação das figuras dos teores estimados que:

- Existe uma forte assimetria na distribuição dos dados;
- Os valores mais elevados foram subestimados;
- Os valores mais baixos foram sobreestimados.

4.2.4. Abordagem 1 - Avaliação dos solos contaminados acima de valores de referência

Tal como descrito anteriormente em 2.1.5 procedeu-se à avaliação do local através de uma abordagem que considera apenas os valores limiares de referência.

Como tal, foi utilizado o método da krigagem da indicatriz que, tal como explicado em 2.2, tem por base a transformação do valor da variável numa variável dicotómica (0 e 1); em que o valor 1 corresponde a uma concentração igual ou superior ao respectivo valor de referência e o valor 0 aos valores da variável inferiores à concentração de referência.

Após a categorização das variáveis F1, F2, F3 e F4 em variáveis indicatriz, foi realizada, para cada nível do terreno (nível A, B e C) a estimação por krigagem, dos mapas de probabilidade de ocorrência dos teores acima do valor de referência, que foram posteriormente binarizados, para zonamento das áreas com solos contaminados vs. não contaminados. Da Figura 4.36 à Figura 4.49 apresentam-se os mapas de probabilidades e respectivas áreas contaminadas vs. não contaminadas, estimadas para as concentrações de F1, F2, F3 e F4 acima dos respectivos valores de referência, observados nos três níveis considerados (A, B e C).

Nível A

Da Figura 4. à Figura 4. encontram-se as amostras contaminadas pelos compostos químicos de interesse, e o total de amostras contaminadas para o nível A.

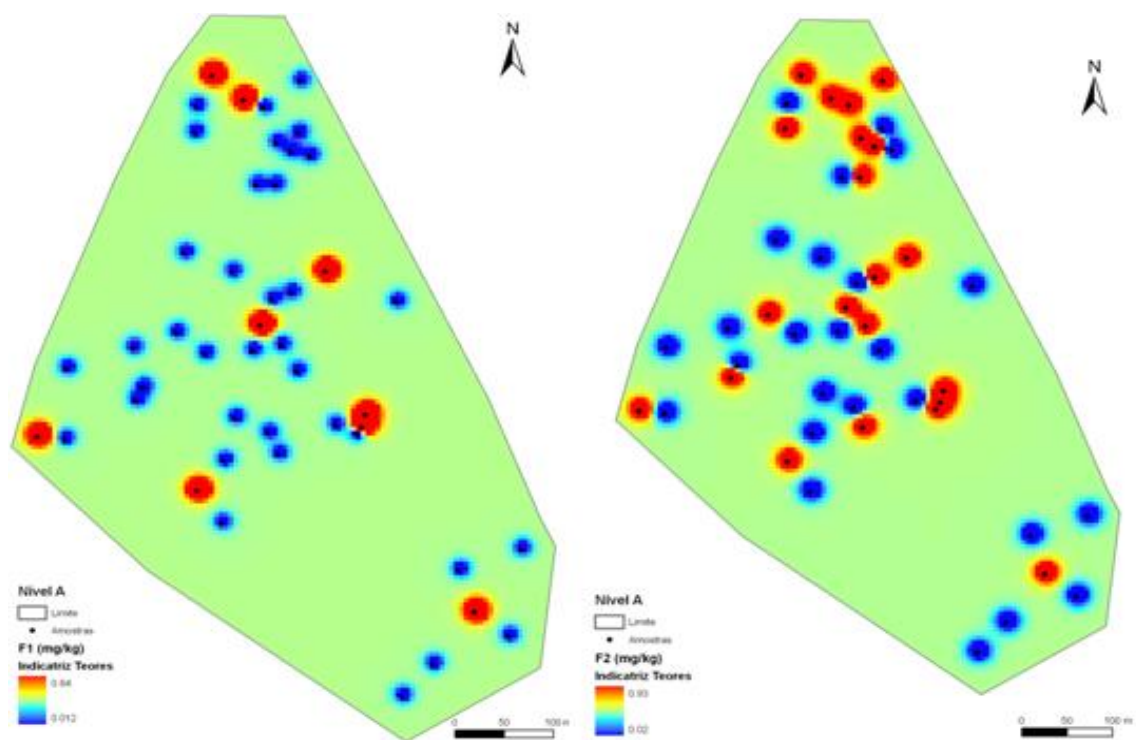


Figura 4.36 - Probabilidade áreas contaminadas - F1 e F2 (Nível A) (KI)

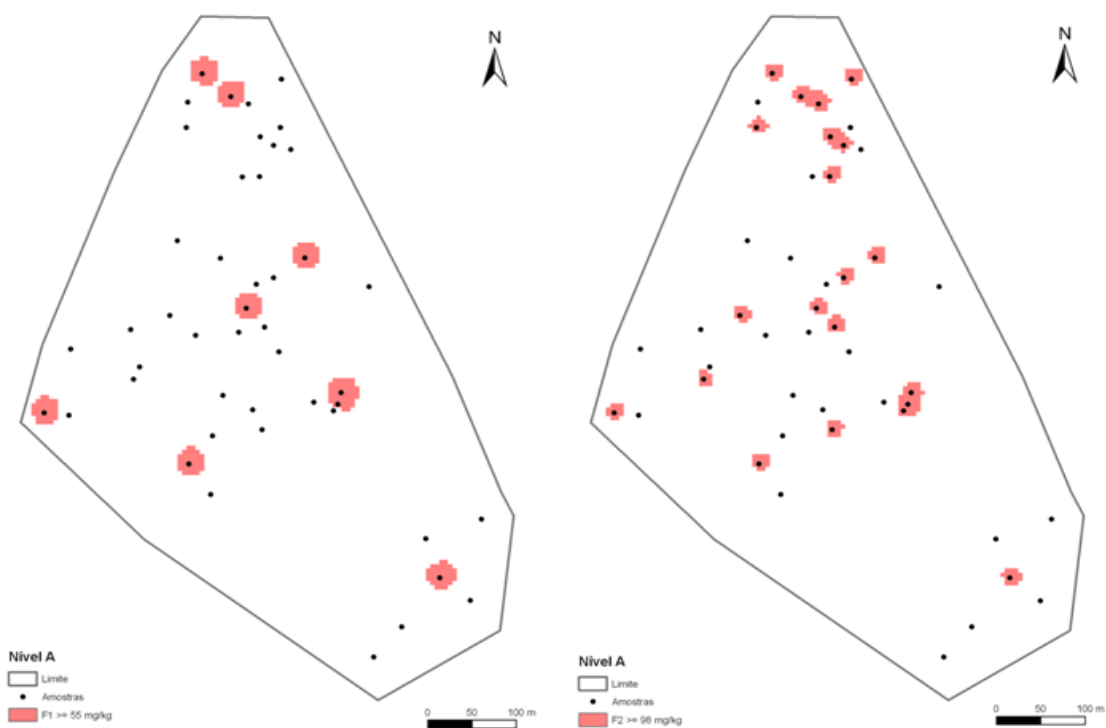


Figura 4.37 - Áreas contaminadas - F1 e F2 (Nível A) (KI)

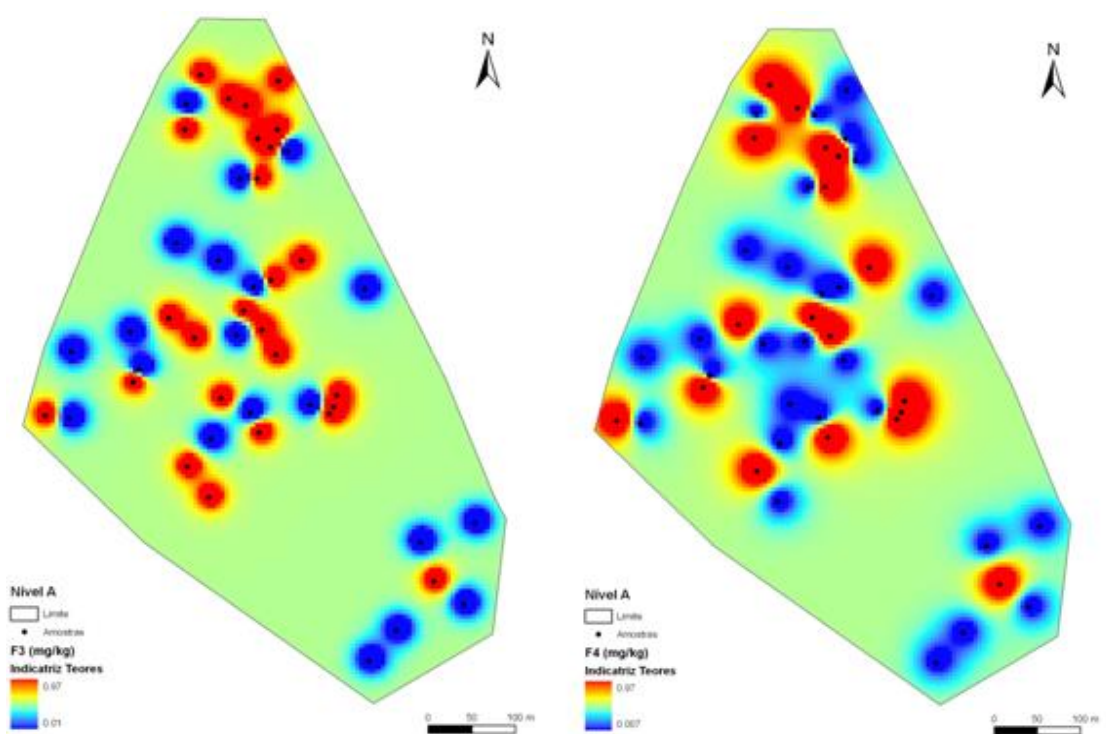


Figura 4.38 - Probabilidade áreas contaminadas - F3 e F4 (Nível A) (KI)

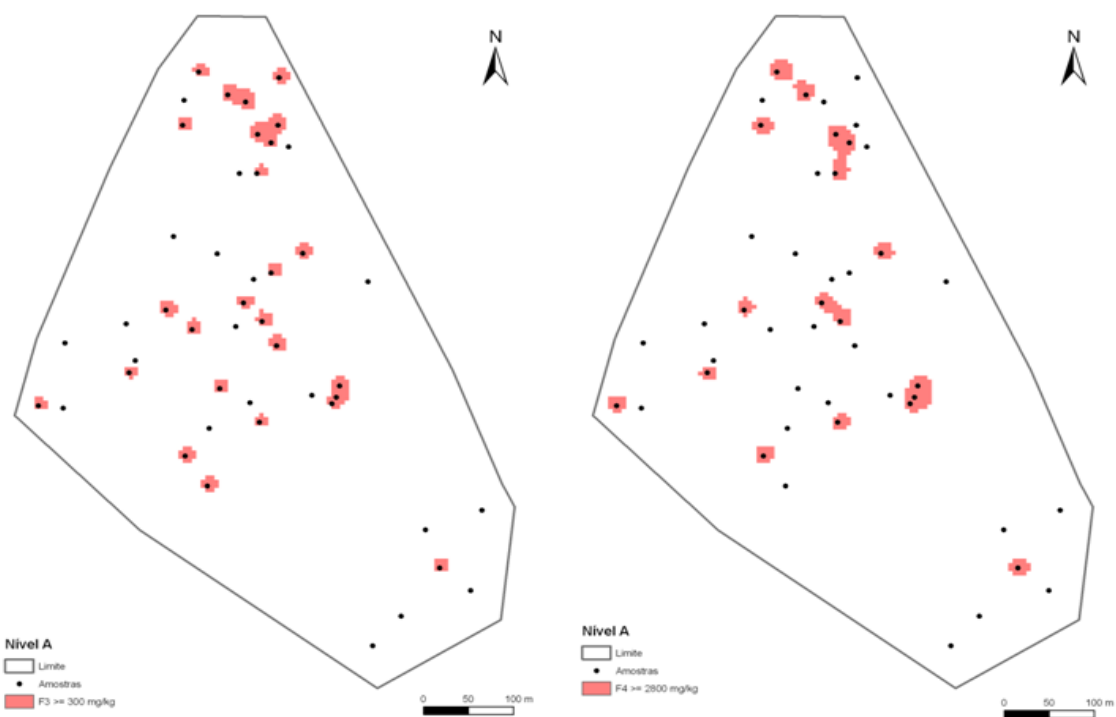


Figura 4.39 - Áreas contaminadas - F3 e F4 (Nível A) (KI)

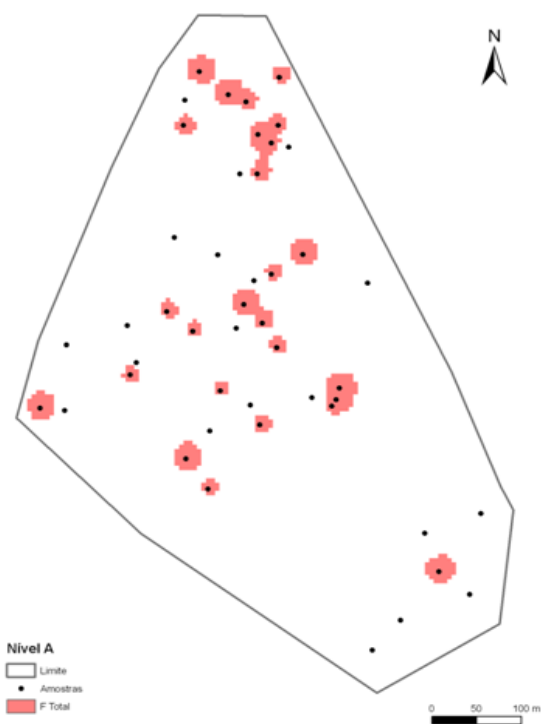


Figura 4.40 - Total de área contaminada – F1+F2+F3+F4 (Nível A) (KI).

Nível B

Da Figura 4. à Figura 4. encontram-se as amostras contaminadas pelos compostos químicos de interesse, e o total de amostras contaminadas para o nível B.

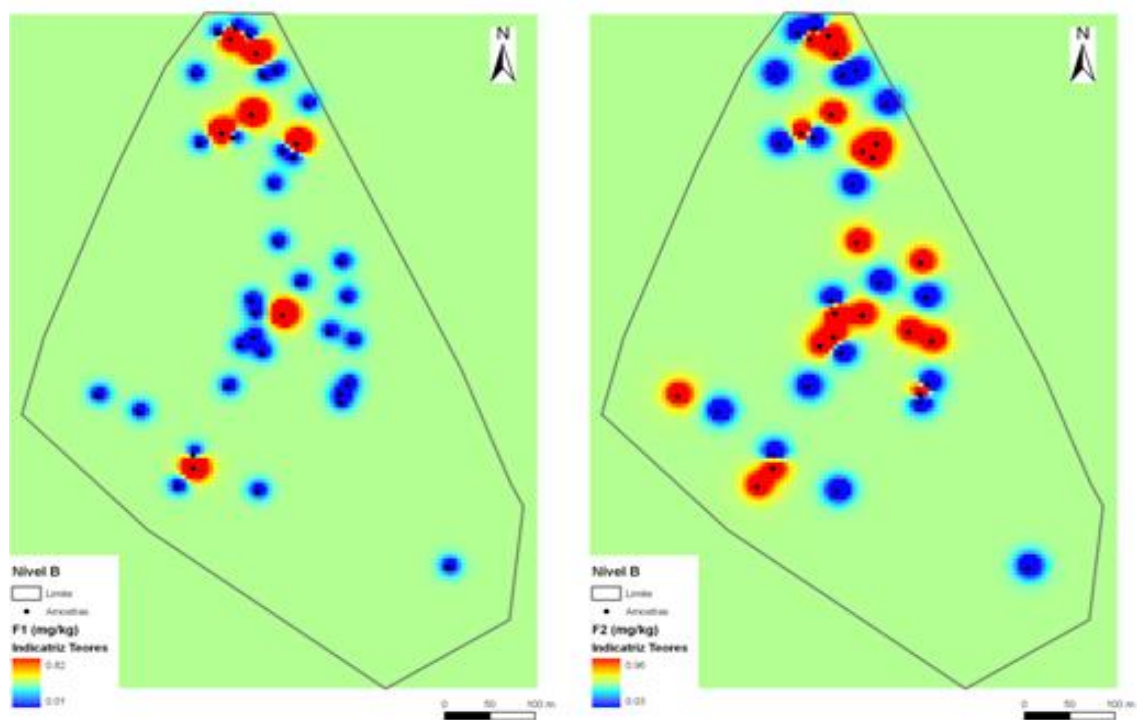


Figura 4.41 - Probabilidade áreas contaminadas - F1 e F2 (Nível B) (KI).

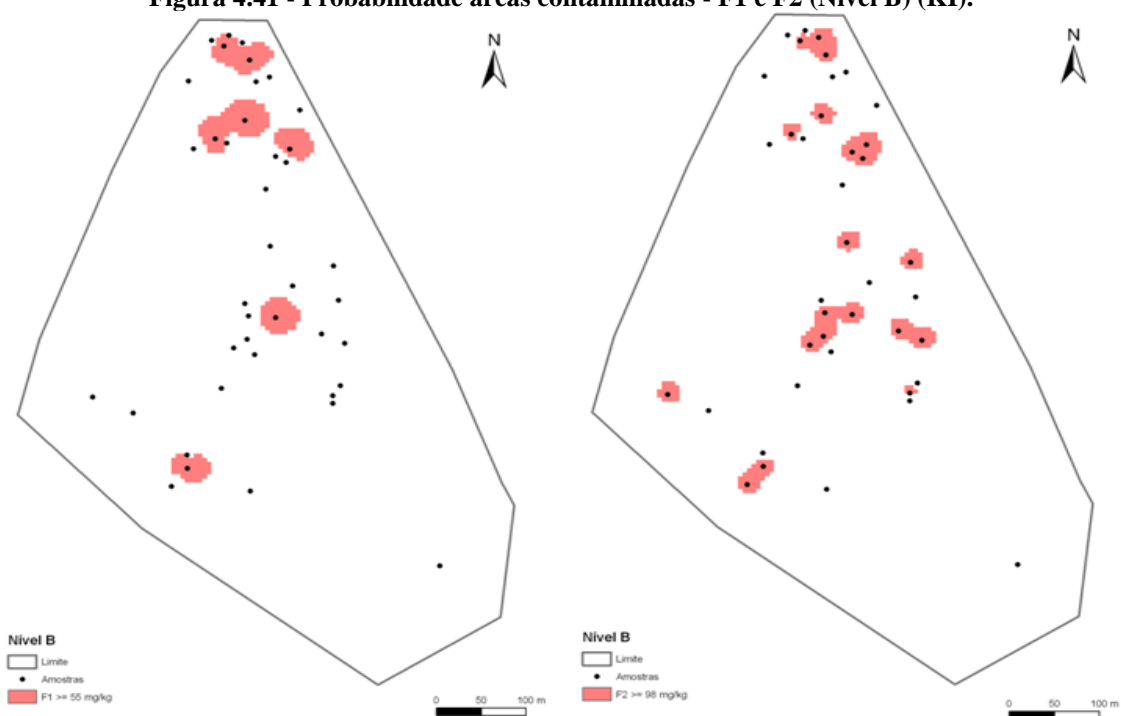


Figura 4.42 - Áreas contaminadas - F1 e F2 (Nível B) (KI)

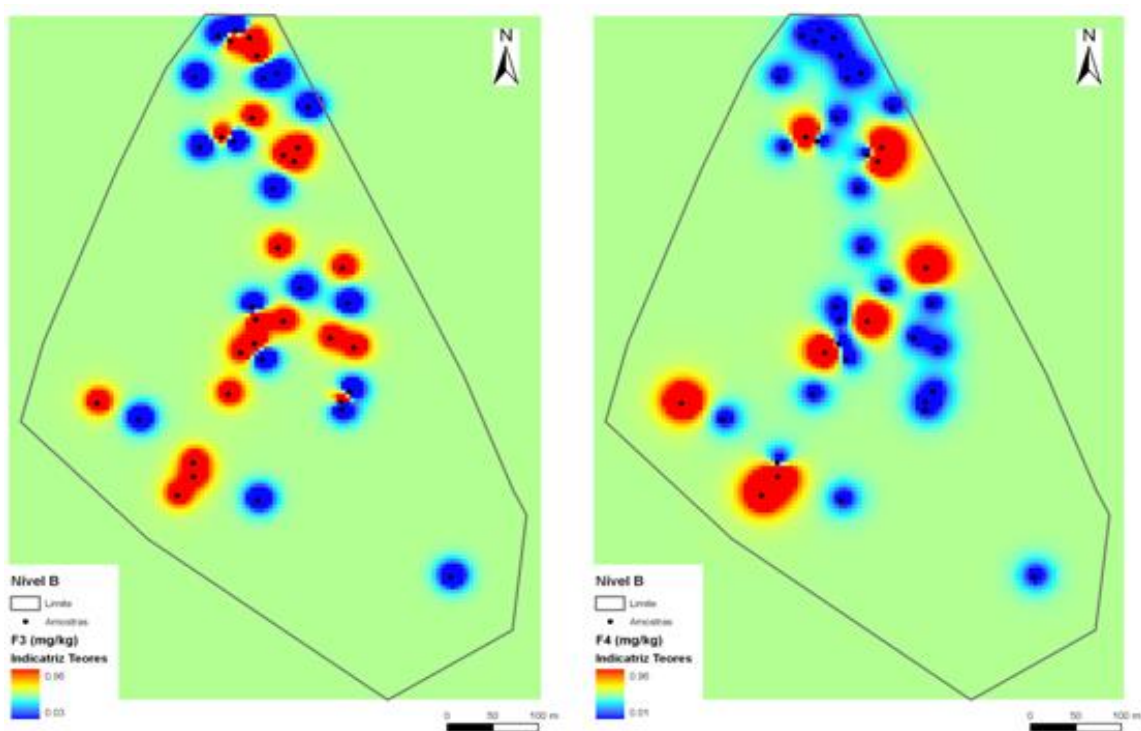


Figura 4.43 - Probabilidade áreas contaminadas - F3 e F4 (Nível B) (KI)

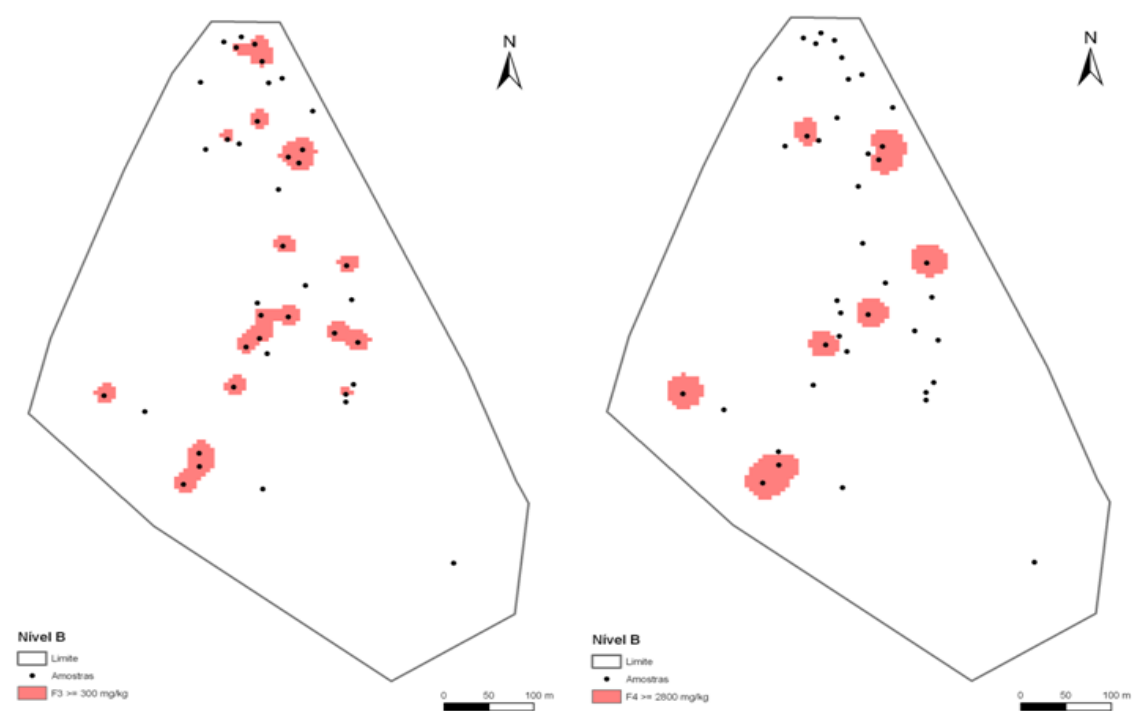


Figura 4.44 - Áreas contaminadas - F3 e F4 (Nível B) (KI)

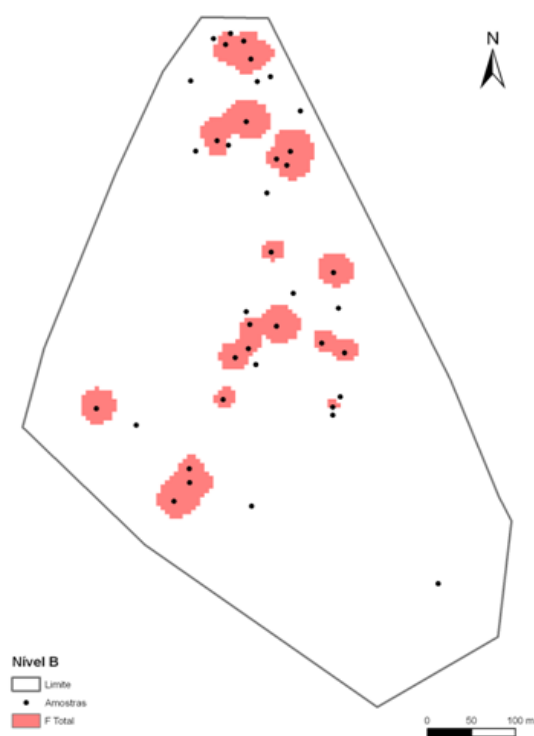


Figura 4.45 - Total de áreas contaminadas F1+F2+F3+F4 (Nível B) (KI).

Nível C

Da Figura 4. à Figura 4. encontram-se as amostras contaminadas pelos compostos químicos de interesse, e o total de amostras contaminadas para o nível C.

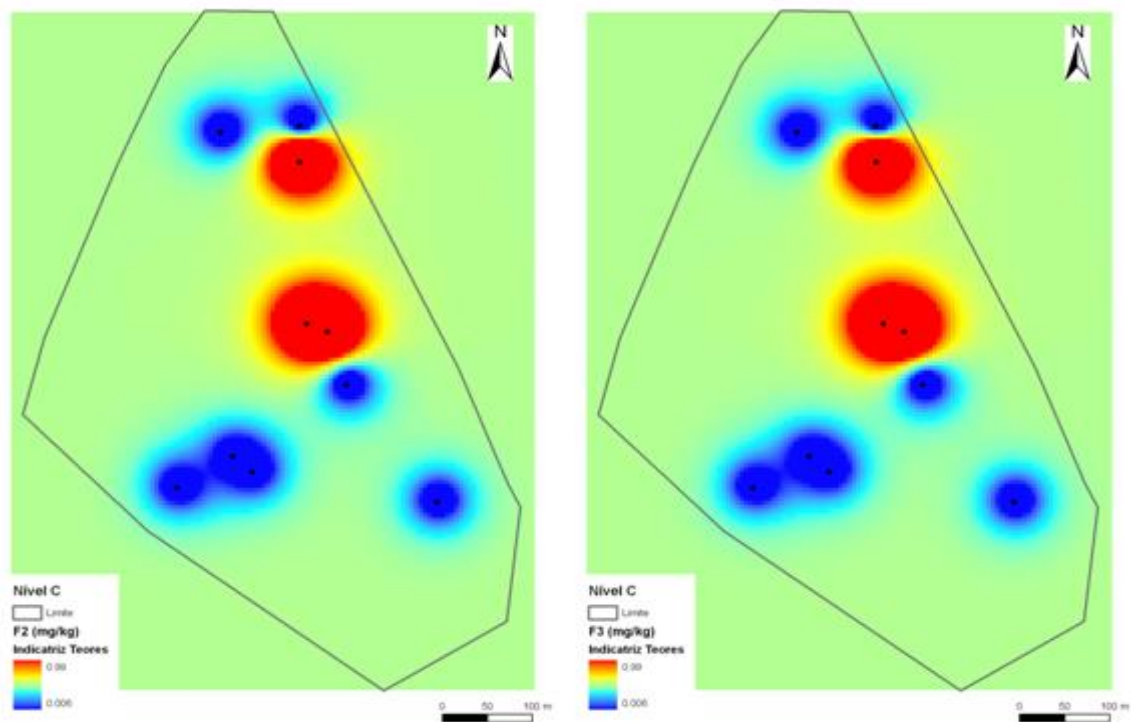


Figura 4.46 – Probabilidade áreas contaminadas - F2 e F3 (Nível B) (KI)

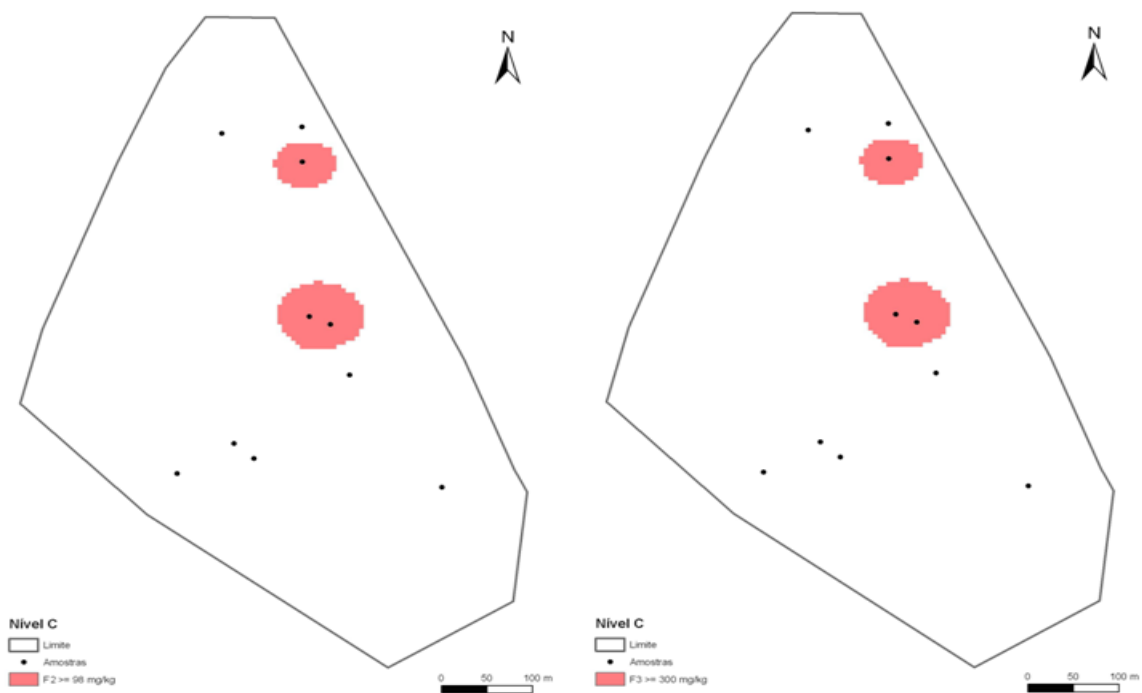


Figura 4.47 - Áreas contaminadas - F2 e F3 (Nível C) (KI)

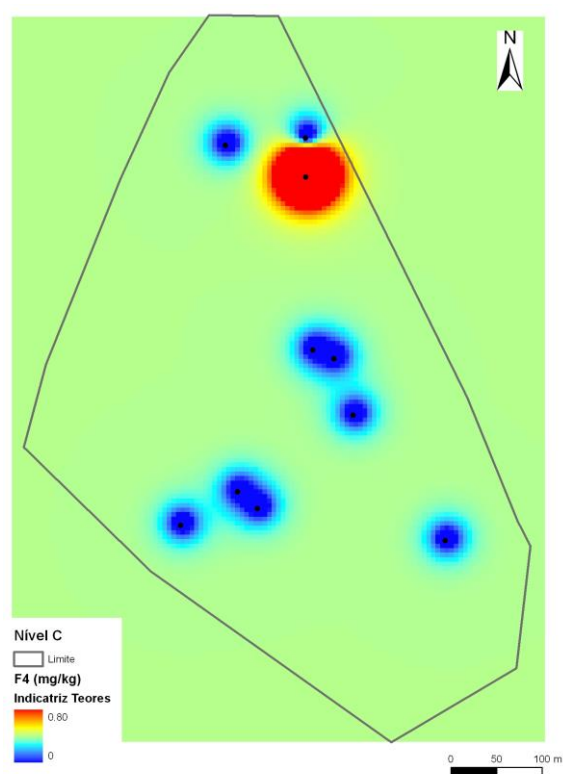


Figura 4.48 - Probabilidade áreas contaminadas - F3 (Nível B) (KI)

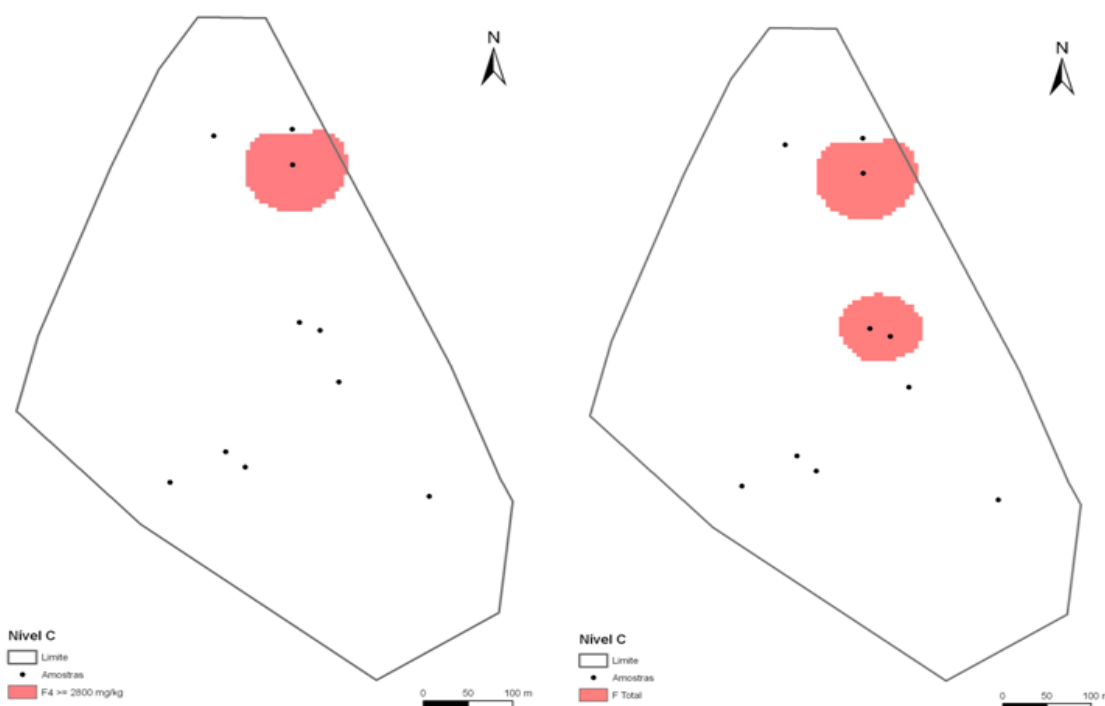


Figura 4.49 - Áreas contaminadas - F4 e total (Nível C) (KI)

Da análise da Figura 4.36 à Figura 4.49, conclui-se que:

- Para o nível A, a variável que contribui para o maior número de amostras contaminadas é F3 (26 amostras), e em oposição encontra-se a variável F1 (8 amostras). Esta situação deve-se ao facto das amostras analisadas se encontrarem a pouca profundidade, e sendo F1 o composto mais volátil tem tendência para se encontrar em menores quantidades, no caso de F3, por se tratar de um componente pouco volátil existe mais tendências para a sua permanência no solo. Das 46 amostras que representam o nível A, apenas 20 não apresentam contaminação significativa, ou não existe.
- Para o nível B, comparativamente ao nível A, existe um decréscimo do número de amostras contaminadas. Esta situação ocorre devido a duas situações, a primeira porque o número total de amostras que abrange o nível B é menor em 6 amostras relativamente ao nível A, e segundo por à medida que aumenta a profundidade existe tendência de não existirem contaminantes voláteis (caso de F1), permanecendo apenas os contaminantes pouco voláteis (caso de F2, F3 e F4). Não havendo um meio de transporte dos contaminantes estes ficam retidos em profundidade. Das 40 amostras que representam o nível B, apenas 18 não apresentam contaminação significativa, ou não existe.
- Para o nível C, não existe contaminação pela variável F1, por ser um elemento volátil e se estar entre os 4 e os 8 metros de profundidade. Num conjunto total de 10 amostras apenas existem 3 amostras que apresentam contaminação por F2 e F3 e uma amostra contaminada pela variável F4. Esta situação deve-se ao facto de serem componentes

químicos de constituição química pesada, e por não existirem meios de transporte destes contaminantes no solo (por exemplo, águas subterrâneas) estes ficam retidos a grandes profundidades, apresentando elevada viscosidade, e reduzida mobilidade e volatilidade.

Na Tabela 4.8 apresenta-se uma síntese das áreas e volume de solos contaminados em F1, F2, F3 e F4, para os três níveis amostrados.

Tabela 4.8 - Síntese das áreas e volumes dos solos contaminados

Nível	Espessura (m)	Área contaminada (m ²)	Volume contaminado (m ³)	Tonelagem solo contaminado (ton)
A	2	13200	26400	50160
B	2	19225	38450	73055
C	4	15625	62500	118750
Total	8	48050	127350	241965

Pela leitura da tabela 4.8 pode dizer-se que, o nível dos terrenos que apresenta maior volume de solos contaminados é o nível C, em primeira análise, pelo facto de ter sido considerado que a espessura deste horizonte é o dobro (cerca de 4 metros) da espessura considerada para os níveis anteriores (níveis A e B) onde a espessura de solos é de cerca de 2 metros. Caso se considerasse para este nível uma espessura equivalente aos níveis anteriores, o horizonte que apresentaria uma maior extensão em termos de solos contaminados em F1, F2, F3 e F4 seria o nível B.

Com vista a estimar a extensão e volume de solos para remediação foi realizada a análise de risco em cada local amostrado e estimadas as áreas que apresentam valores de perigosidade e risco cancerígeno acima de valores de risco admissíveis para a saúde humana.

4.2.5. Abordagem 2 – Avaliação de solos com risco para a saúde humana

Para a estimação da perigosidade e risco para a saúde humana derivada à contaminação dos solos foram calculados, em cada ponto amostrado, os valores de risco cancerígeno e de perigosidade, para os cenários de uso descritos em 2.3.2.

O software utilizado para a estimação do risco e perigosidade para a saúde humana foi o *RiskWorkbench* (RISCWorkBench, 2001).

Os valores obtidos foram transformados em variável indicatriz e estimadas as áreas de risco/perigosidade, através do *software Geoms*, pelo método geoestatístico da krigagem da indicatriz.

4.2.3.4. Cálculo da probabilidade de perigosidade (KI)

Efectuou-se a estimação da variável *risco cancerígeno (RC)* através da Krigagem da Indicatriz que deu origem a mapas de probabilidade e mapas binários de risco cancerígeno e mapas de probabilidade e mapas binários de perigosidade.

A variável F1 do nível C é a única que não apresenta um único valor acima dos limites de referência e por isso não foi criado qualquer mapa.

Os teores estimados das 4 variáveis em estudo foram transformados em índices de risco (*intake cancer*) e índices de perigosidade (*intake hazard*), de acordo com as equações do LADD e do CADD. Os valores de perigosidade dizem respeito aos valores que se encontram cima dos limites de referência (*RfD*), assumindo o valor de 1, e os valores de risco cancerígeno (RC) referem-se aqueles que excedem 10^{-6} , de acordo com as 3 vias de exposição em causa (inalação, ingestão de vegetais e contacto dérmico).

Da Figura 4.50 à Figura 4.61 encontram-se representados os mapas de probabilidades de perigosidade para os compostos químicos de interesse para os 3 níveis. Ou seja, todos os valores que se encontrem acima dos limites de referência baseados no “*Guideline for Use at Contaminated Sites in Ontario*” são considerados perigosos para o ser humano.

Nível A

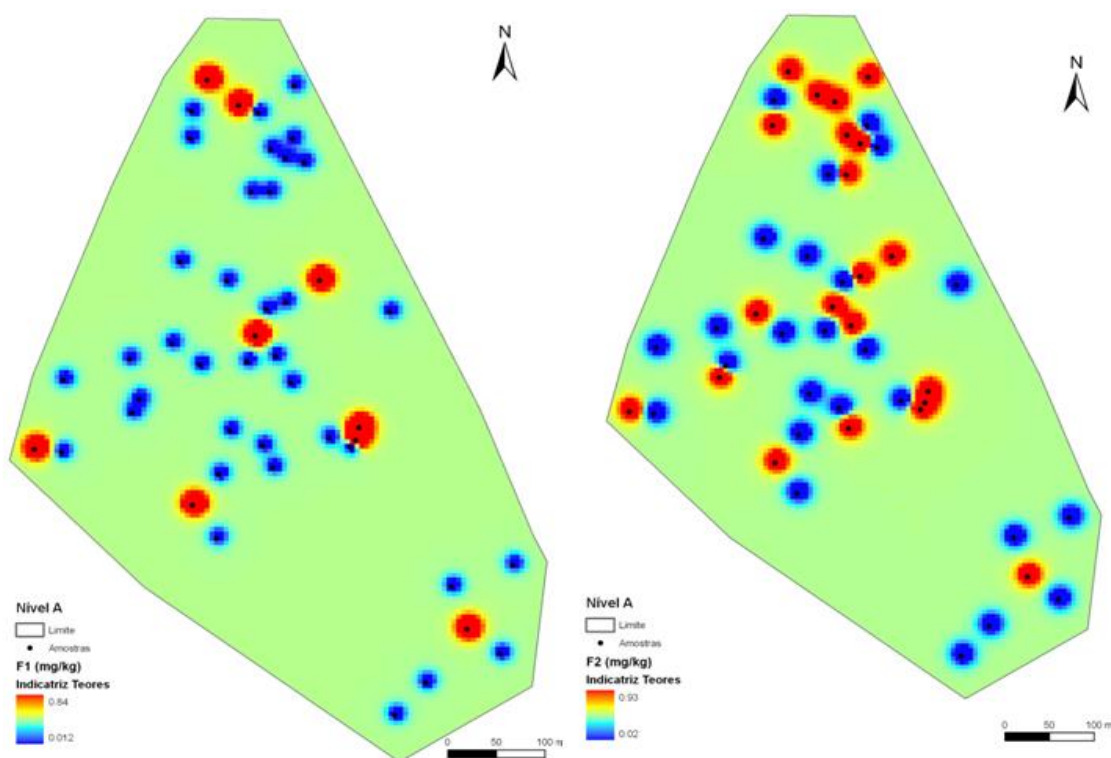


Figura 4.50 - Probabilidades de perigosidade F1 e F2 (Nível A) – Krigagem da Indicatriz (KI)

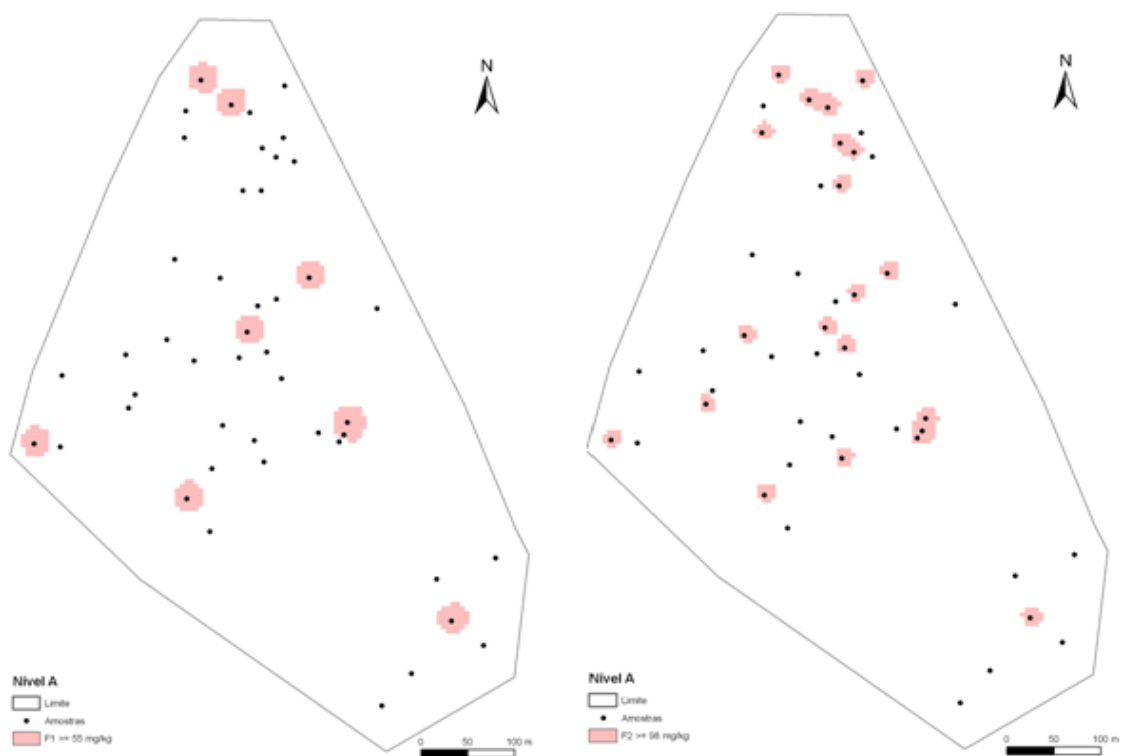


Figura 4.51 - Amostras com perigosidade em F1 e F2 (Nível A) – Krigagem da Indicatriz (KI)

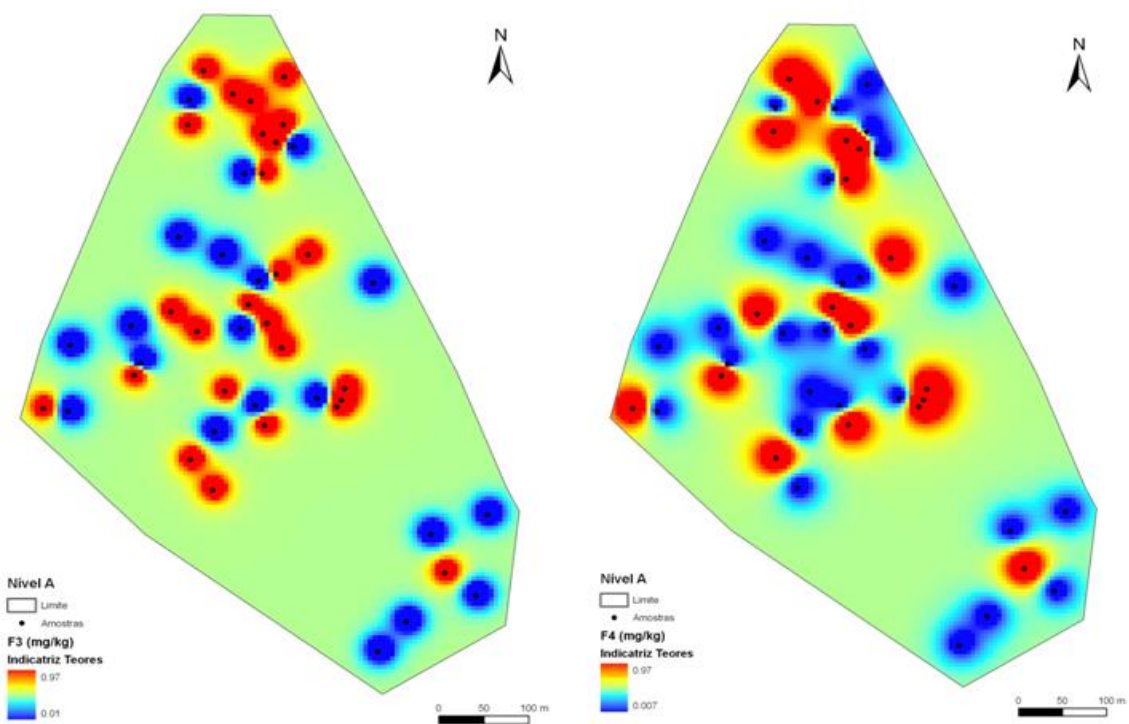


Figura 4.52 - Probabilidades de perigosidade F3 e F4 (Nível A) – Krigagem da Indicatriz (KI)

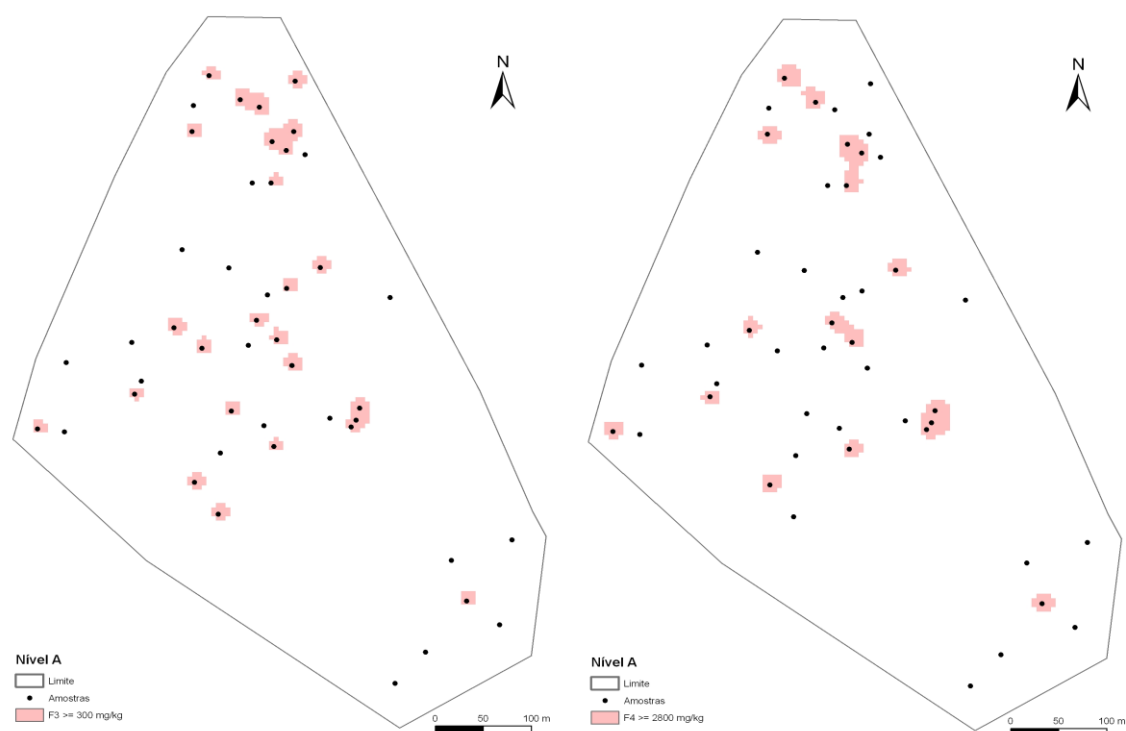


Figura 4.53 - Amostras com perigosidade em F3 e F4 (Nível A) – Krigagem da Indicatriz (KI)

Nível B

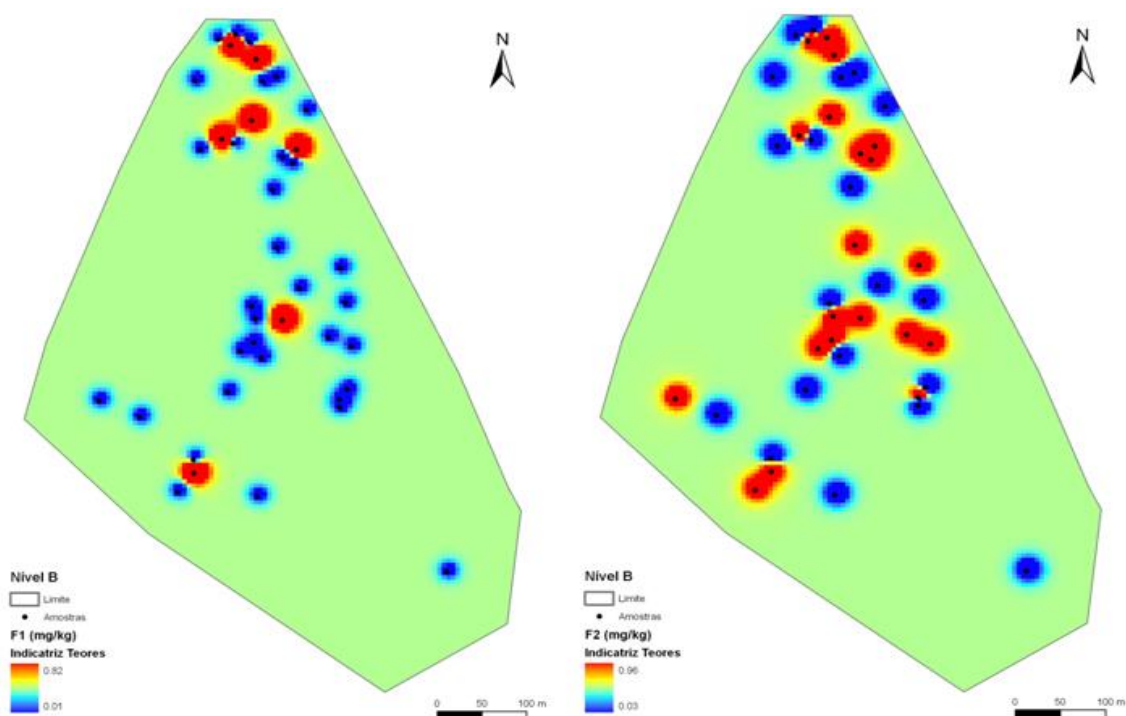


Figura 4.54 - Probabilidades de perigosidade F1 e F2 (Nível B) – Krigagem da Indicatriz (KI)

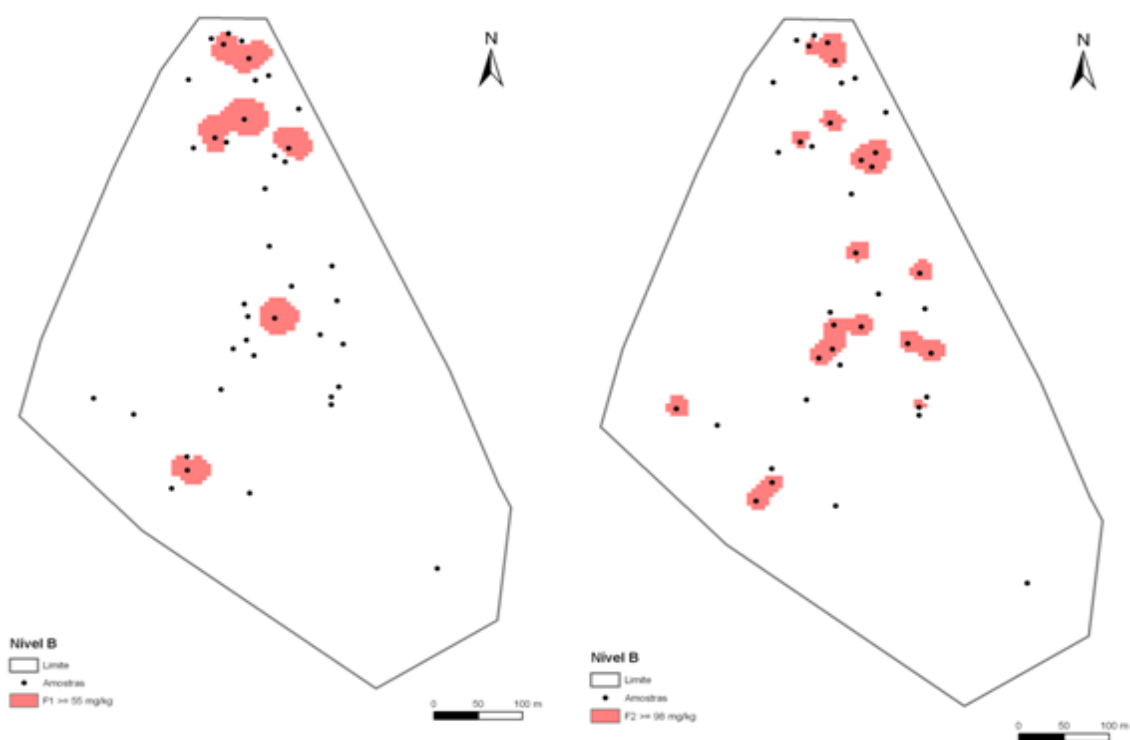


Figura 4.55 - Amostras com perigosidade em F1 e F2 (Nível B) – Krigagem da Indicatriz (KI)

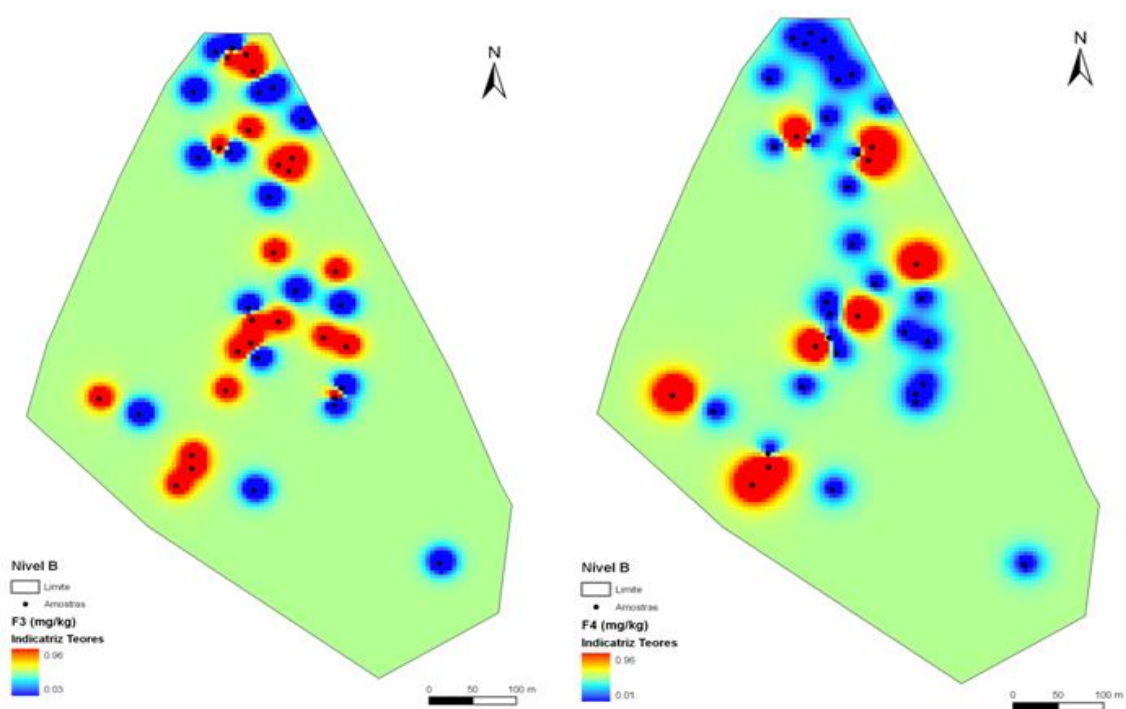


Figura 4.56 - Probabilidades de perigosidade F3 e F4 (Nível B) – Krigagem da Indicatriz (KI)

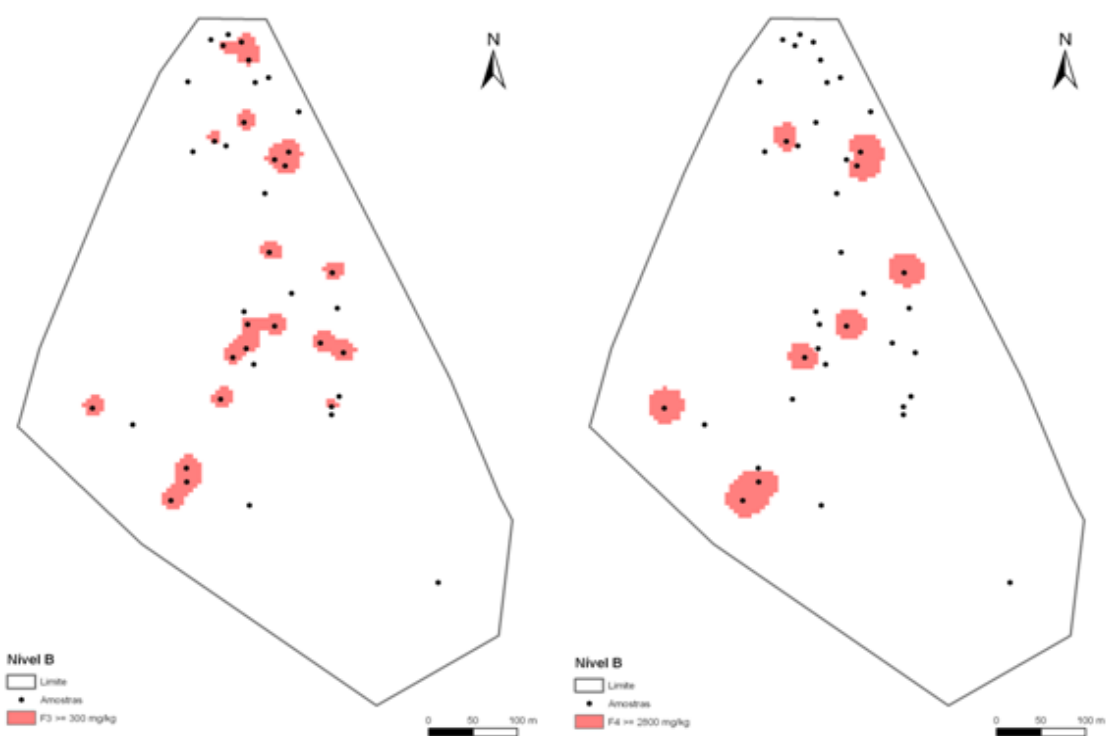


Figura 4.57 - Amostras com perigosidade em F3 e F4 (Nível B) – Krigagem da Indicatriz (KI)

Nível C

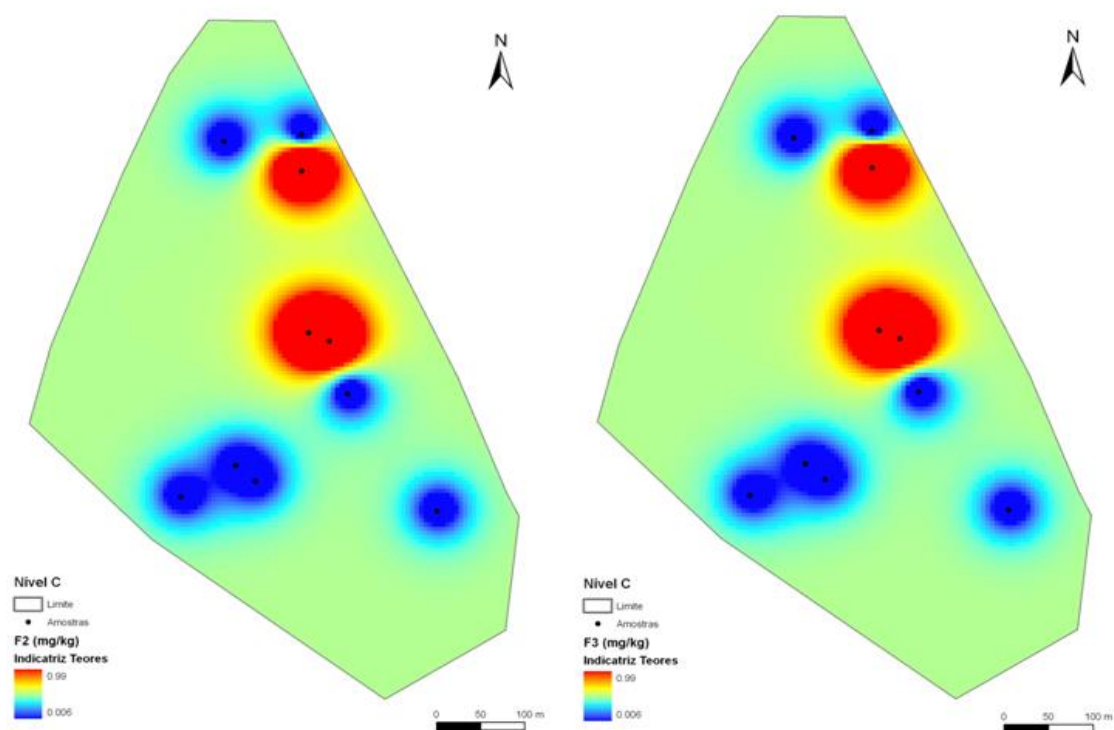


Figura 4.58 - Probabilidades de perigosidade F2 e F3 (Nível C) – Krigagem da Indicatriz (KI)

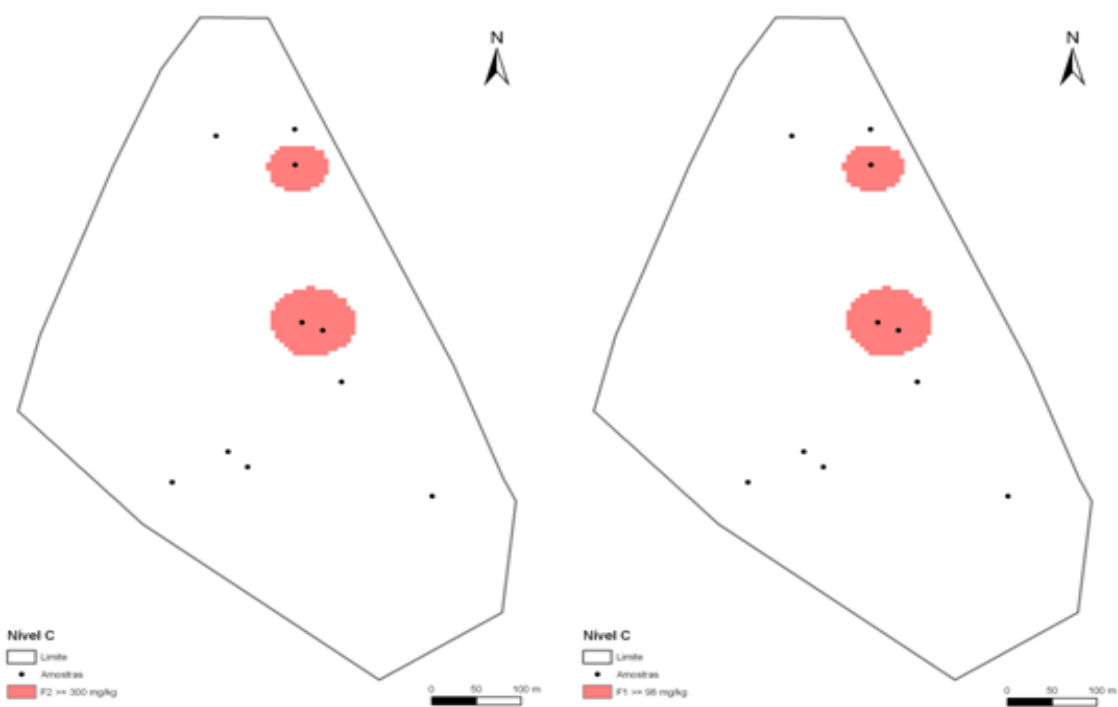


Figura 4.59 - Amostras com perigosidade em F2 e F3 (Nível C) – Krigagem da Indicatriz (KI)

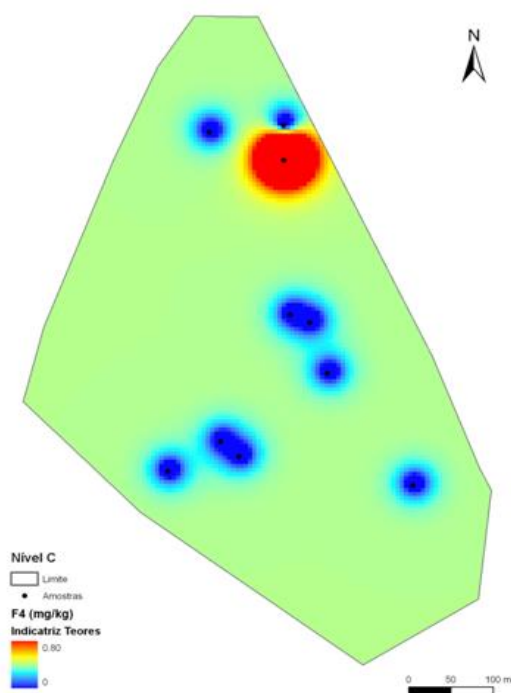


Figura 4.60 - Probabilidades de perigosidade F4 (Nível C) – Krigagem da Indicatriz (KI)

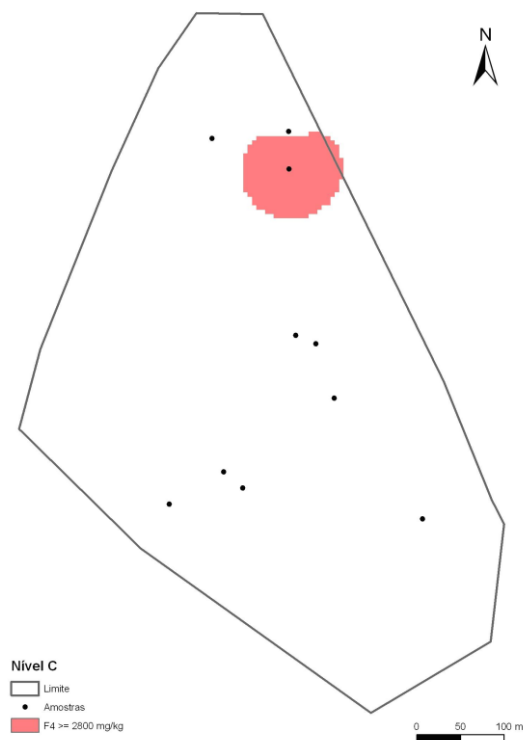


Figura 4.61 - Amostras com perigosidade em F4 (Nível C) – Krigagem da Indicatriz (KI)

As manchas a vermelho correspondem às zonas de maior perigosidade, enquanto que as manchas azuis representam as zonas de menor perigosidade, ou seja, encontram-se abaixo dos limites de referência.

Na Tabela 4.9 apresenta-se uma síntese das áreas e volume de solos com perigo em F1, F2, F3 e F4, para os três níveis amostrados.

Tabela 4.9 - Síntese das áreas e volumes dos solos com perigosidade (HQ)

Nível	Espessura (m)	Área Perigo (m ²)	Volume solos Perigosidade (m ³)	Tonelagem solo Perigo (ton)
A	2	7025	14050	26695
B	2	9375	18750	35625
C	4	9375	37500	71250
Total	8	25775	70300	133570

Pela leitura da tabela 4.9 pode dizer-se que, o nível dos terrenos que apresenta maior volume de solos com perigo é o nível C, em primeira análise, pelo facto de ter sido considerado que a espessura deste horizonte é o dobro (cerca de 4 metros) da espessura considerada para os níveis anteriores (níveis A e B) onde a espessura de solos é de cerca de 2 metros. Caso se considera-se para este nível uma espessura equivalente aos níveis anteriores, o horizonte que apresenta uma maior extensão em termos de solos com perigosidade é o nível A.

Comparativamente aos solos contaminados, o volume e a tonelagem de solos com perigosidade representa 55,2% do total.

4.2.3.5. Cálculo da probabilidade de Risco Cancerígeno

Na Figura 4.62 e Figura 4.65 encontram-se representados os mapas de probabilidades de risco cancerígeno para os compostos químicos de interesse, para o nível A e B respectivamente. Ou seja, todos os valores que se sejam $\geq 10^{-6}$ representam risco cancerígeno para o ser humano. As zonas a vermelho referem-se às zonas de risco cancerígeno.

Na Figura 4.63, Figura 4.64 e Figura 4.66 encontram-se representados os mapas de risco cancerígeno. Apenas foi detectado risco para o nível A (variáveis F1 e F3), e para o nível B (variável F3).

Nível A

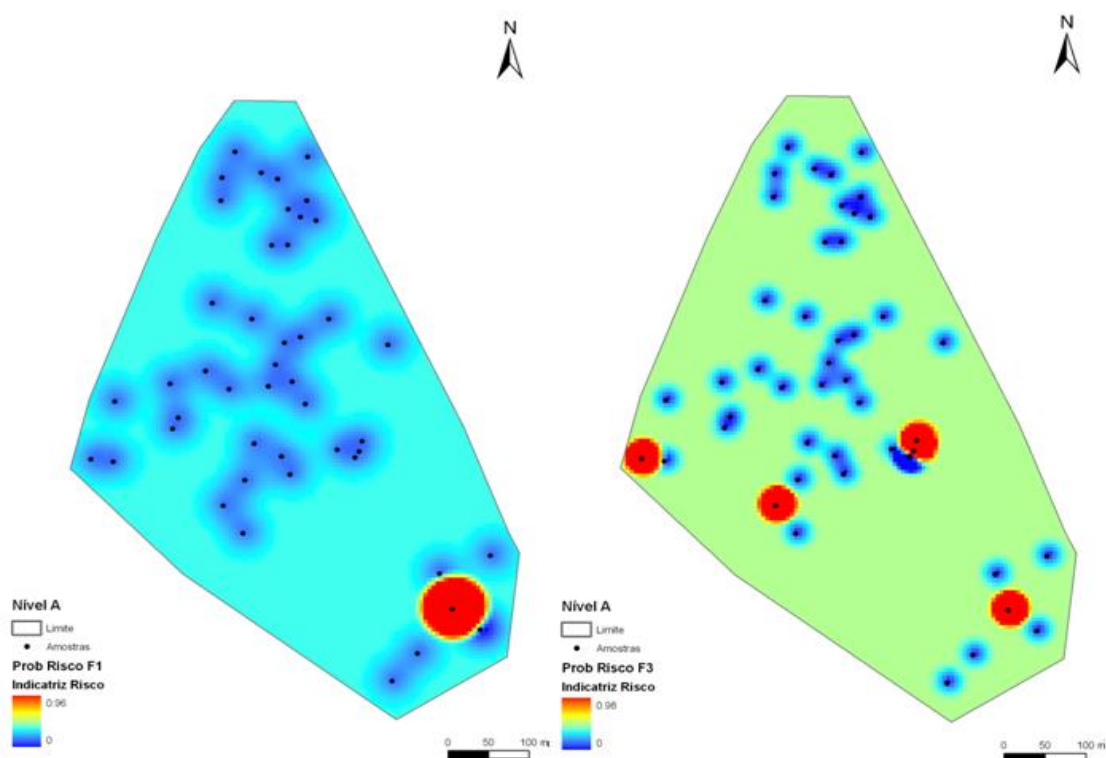


Figura 4.62 - Probabilidades de risco cancerígeno F1 e F3 (Nível A) – Krigagem da Indicatriz (KI)

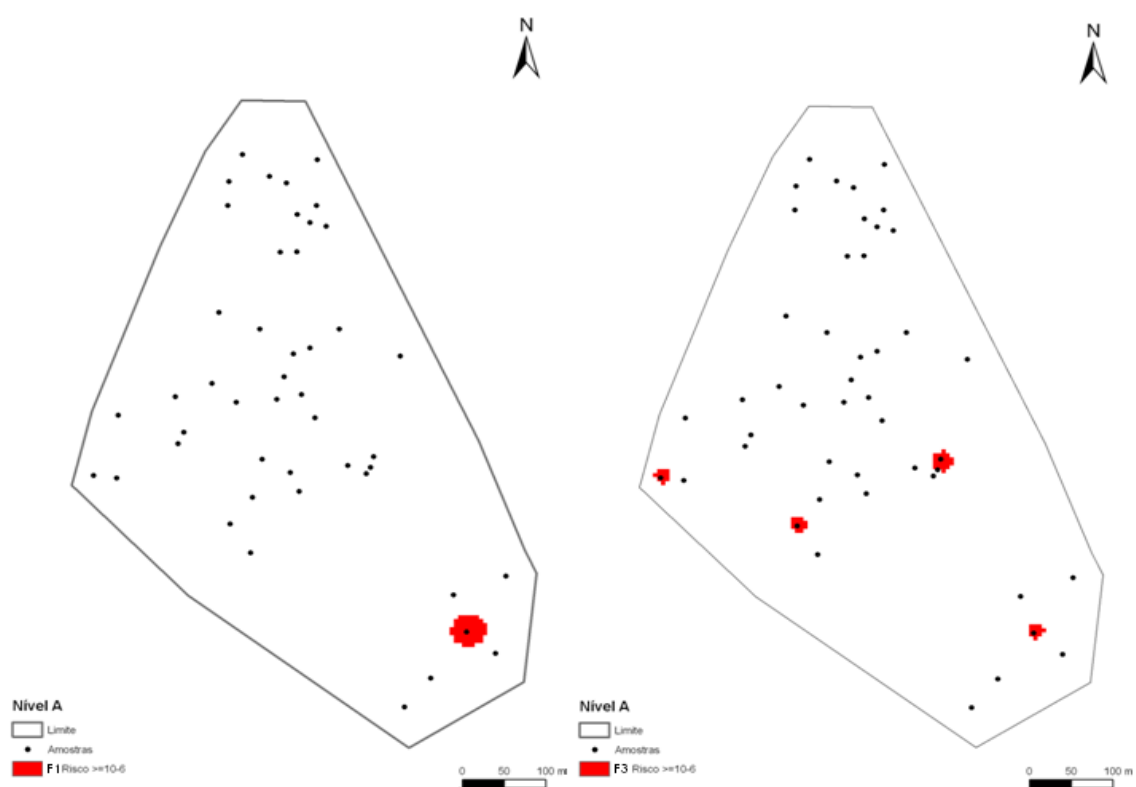


Figura 4.63 - Risco cancerígeno F1 e F3 (Nível A) – Krigagem da Indicatriz (KI)

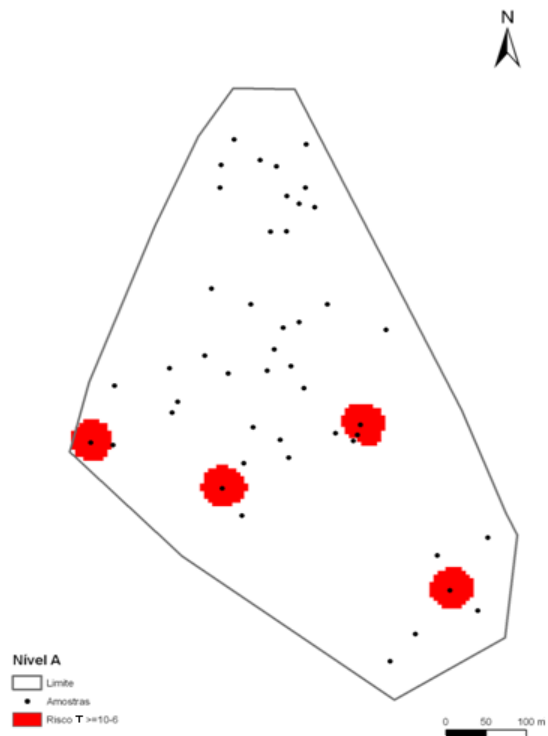


Figura 4.64 – Risco cancerígeno Total (Nível A) – Krigagem da Indicatriz (KI)

Nível B

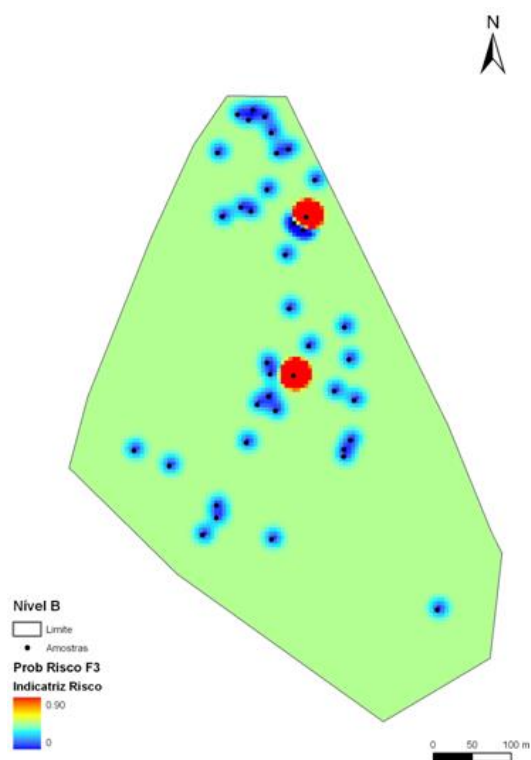


Figura 4.65 - Probabilidades de risco cancerígeno F3 (Nível B) – Krigagem da Indicatriz (KI)

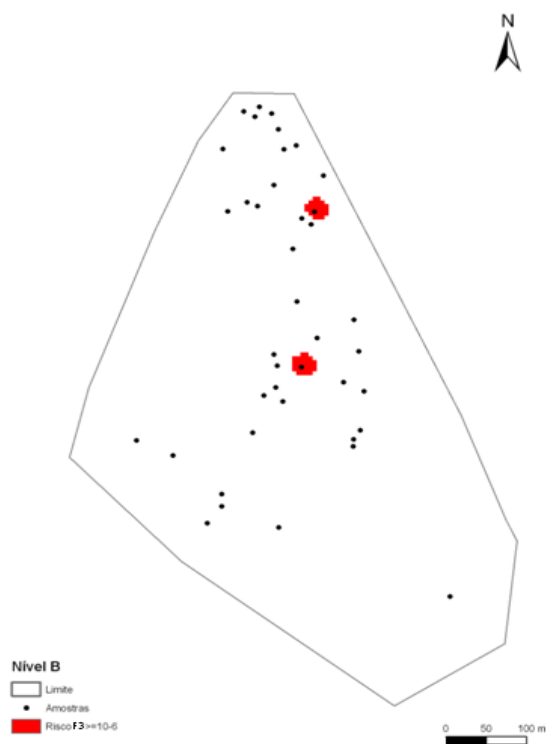


Figura 4.66 - Risco cancerígeno Total/F3 (Nível B) – Krigagem da Indicatriz (KI)

Na Tabela 4.10 apresentam um quadro resumo das áreas e volume de solos contaminados que apresentam risco ou perigosidade, para os três níveis de amostragem considerados.

Tabela 4.10 - Síntese das áreas e volumes dos solos com risco cancerígeno (RC)

Nível	Espessura (m)	Área Risco (m ²) (F1 e F3)	Volume solos Risco (m ³)	Tonelagem solo Risco (ton)
A	2	2750	5500	10450
B	2	1375	2750	5225
C	4	0	0	0
Total	8	4125	8250	15675

Pela leitura da tabela 4.10 pode dizer-se que, o nível dos terrenos que apresenta maior volume de solos com risco é o nível A, em primeira análise, pelo facto de ter 2 variáveis que apresentam risco, nomeadamente F1 e F3. No nível B também existe contaminação, embora se verifique apenas na variável F3, logo o volume de solos com risco é menor. Já o nível C, apesar de se encontrar contaminado não apresenta qualquer tipo de risco.

Comparativamente aos solos contaminados, o volume e a tonelagem dos solos que apresentam risco são de 6,47%.

4.2.5.1. Valores de concentração máxima admissíveis (SSTL)

Com base nos resultados da análise de risco e com base nos valores dos teores acima dos limites de referência, dever-se-á ter em conta não só a descontaminação nos locais que apresentam risco mas também todos os que se apresentam contaminados (com perigosidade).

Os valores residuais admissíveis para o local (*SSTL - Site-Specific Target Levels*) foram calculados, individualmente para cada contaminante observado e cumulativamente, para o conjunto de contaminantes considerados. Na Tabela 4.11 apresentam-se os valores SSTL calculados.

Tabela 4.11 - Resumo concentrações máximas e SSTL calculados

Nível A			
TPH	F1(C5-C10)	F2 (C10-C16)	F3 (C16-C34)
SSTL (mg/kg)	1100	95000	13000
Concentração máxima on site (mg/kg)	1300	8000	67700
Nível B			
TPH	F1(C5-C10)	F2 (C10-C16)	F3 (C16-C34)
SSTL (mg/kg)	1100	95000	13000
Concentração máxima on site (mg/kg)	270	2120	24910
Nível C			
TPH	F1(C5-C10)	F2 (C10-C16)	F3 (C16-C34)
SSTL (mg/kg)	1100	95000	13000
Concentração máxima on site (mg/kg)	15	810	5760

Estes valores (SSTL) correspondem às concentrações máximas admissíveis no *site* para que este não apresente risco ou perigosidade, pelo que deverão ser estes os valores alvo a adoptar nos trabalhos de remediação.

Pela leitura da tabela anterior pode observar-se o seguinte:

- Nível A – apenas o F1 e o F3 apresentam concentração acima dos valores-alvo admissíveis (SSTL), sendo que para o F3 a intervenção ambiental a realizar deverá reduzir a(s) concentrações das cadeias de hidrocarbonetos F3 para cerca de 1/5 da concentração observada on-site;
- Nível B – apenas o F3 apresenta concentração acima dos valores-alvo admissíveis (SSTL), sendo que a intervenção ambiental a realizar deverá reduzir a(s) concentrações das cadeias de hidrocarbonetos F3 para cerca de 1/2 da concentração observada on-site;
- Nível C – nenhuma das fracções apresenta valores acima dos valores-alvo admissíveis (SSTL), não necessitando de nenhuma intervenção ambiental.

4.3. Projecto de remediação dos solos contaminados para a área de estudo

Para aplicar as melhores técnicas disponíveis (MTD), é necessário que estas se adequem face à contaminação em causa, ou seja, ao tipo de contaminante encontrado no solo, ao tipo de solo existente e ainda aos custos associados às operações de descontaminação, ao tempo de escavação e ao grau de descontaminação/remediação pretendido.

Com vista a possibilitar uma análise de custos de projecto de remediação para o site, apresentam-se na Tabela 4.12, valores indicativos de “custos de operacionalidade” para cada uma das tecnologias consideradas.

Tabela 4.12 - Custos indicativos para as tecnologias de remediação seleccionadas

Tecnologia	Local	Custo* (€/ton)	Outros custos*		
			Operacionais (€)	Escavação com ou sem reposição (€/m ³)	Transporte (€/ton*100km)
A	on site	80	195000	8	0
B		30	37000	0	0
C		65	125000	0	0
A	off site (CIRVER)	70	0	4	50
B		30	0	4	50
D		30	0	4	50

Nota * Custos indicativos estimados com base em bibliografia de trabalhos realizados

Nota: CIRVER – Centro integrado de recuperação, valorização e eliminação de resíduos perigosos

A selecção de qualquer técnica de descontaminação nos solos recai, geralmente, sobre a melhor relação benefício-custo e que garanta eficácia do processo no menor tempo possível.

Para ilustrar a avaliação dos custos de projecto de descontaminação dos solos, apresenta-se uma abordagem para o caso da remoção de solos para deposição em aterro de resíduos, considerando a admissibilidade dos solos em aterro de resíduos não perigosos (segundo o Decreto-Lei 183/2009, de 10 de Agosto, que estabelece as regras de admissão de resíduos em aterro).

4.3.1. Projecto de escavação e remoção para deposição em aterro.

A metodologia proposta consiste em escavar os materiais contaminados, bem como o transporte e deposição em locais de confinamento, aterros industriais (classificados em aterros de inertes, aterros de resíduos não perigosos ou aterros de resíduos perigosos), conforme o grau de contaminação, segundo o Decreto-Lei 183/2009.

As terras contaminadas são removidas através de meios mecânicos (*Pá carregadora* e *Camião (Dumper)* com cobertura) até que o solo seja considerado não contaminado, ou seja, as concentrações dos contaminantes sejam inferiores aos valores alvo SSTL calculados na etapa anterior da análise de risco.

O volume de materiais a escavar deverá considerar que, para a remoção dos terrenos contaminados em níveis inferiores do terreno, os terrenos subjacentes terão também de ser afectados, quer estes se apresentem, ou não, contaminados.

O transporte do material pode ser feito em contentores ou camiões com caixas estanques, providas com uma adequada protecção contra possíveis derrames. Os locais de onde sejam removidos os materiais contaminados deverão ser preenchidos com novos solos, não contaminados ou, com os solos removidos considerados “limpos”.

Os materiais escavados são depositados no camião, acondicionados e transportados para o local de destino final (aterro/central de tratamento).

O transporte dos resíduos deverá ser efectuado em condições ambientalmente adequadas de modo a evitar a sua dispersão ou derrame (Portaria 335/97 de 16 de Maio).

Assim, sugere-se que, após remoção, estes materiais sejam acondicionados em embalagens ou transportados a granel em veículo de caixa fechada.

Prevê-se um período de cerca de 6 meses para os trabalhos de escavação, remoção e transporte da totalidade dos resíduos, em camiões com uma capacidade de cerca de 25 ton, tendo em conta o preço por tonelada de 100€.

Na Tabela 4.13 apresentam-se custos de escavação, remoção e colocação em aterro para os solos contaminados, dos solos com perigo, dos solos com risco.

Tabela 4.13 - Custos de escavação, remoção e colocação em aterros de solos contaminados, solos com perigosidade e solos com risco

Nível	Custo (100€ por ton)		
	Solo contaminado	Perigo	Risco
A	5.016.000 €	2.669.500 €	1.045.000 €
B	7.305.500 €	3.562.500 €	522.500 €
C	11.875.000 €	7.125.000 €	0 €
Total	24.196.500 €	13.357.000 €	1.567.500 €

Pela análise da Tabela 4.13 verifica-se que para eliminar todo o solo contaminado seriam necessários 24 milhões de euros, contra 13 milhões (55,2%) de solos que apresentam perigo e contra 1,5 milhões solos que apresentam risco (6,47%).

5. Conclusões

O petróleo e todos os seus derivados são sem dúvida, hoje e num futuro a médio prazo uma das principais fontes de energia. Todas as actividades com extracção e transformação de petróleo serão sempre actividades de risco no que diz respeito à contaminação dos solos. A contaminação deverá ser logo travada desde o início, ou seja, criar condições ou infra-estruturas para evitar ou minimizar os impactos no solo.

As metodologias de avaliação e remediação de solos contaminados são uma ferramenta importante para devolver ao solo as suas características naturais.

Várias abordagens têm sido criadas para a avaliação e remediação dos solos contaminados, ao nível europeu, mundial, e espera-se que num futuro próximo essas abordagens sejam aplicadas na prática em Portugal.

A existência de uma grande variedade de técnicas de remediação de solos demonstra os desenvolvimentos tecnológicos realizados, com o objectivo de atingir uma maior eficiência e eficácia nos processos. As soluções de remediação tendem a ser específicas para a contaminação do local, e não ser utilizadas de forma padronizada. A combinação de várias técnicas de remediação constitui uma das soluções específicas para solos contaminados. No entanto, a mais eficaz, mas com maiores gastos e maior impacto visual e ambiental passa pela escavação dos solos contaminados.

O estudo em causa teve como objectivo efectuar a caracterização de solos contaminados por Hidrocarbonetos, efectuar a análise de risco para o ser humano e determinar um plano de remediação com uma relação benefício-custo óptimo.

A requalificação de um local contaminado deve ter sempre por base a análise de risco para a saúde humana e não apenas a avaliação das áreas contaminadas.

A análise de risco depende dos teores dos contaminantes encontrados no local, onde lhe são atribuídos valores de risco, valores mais baixos podem não representar risco cancerígeno mas apresentam perigosidade e valores mais elevados representam risco.

O cálculo do risco é um processo que depende de vários parâmetros que, de acordo com os cenários de uso futuro do local, podem variar. Para um determinado caso de estudo, se esses parâmetros forem estabelecidos e mantidos constantes, pode-se afirmar que o cálculo do risco é um processo linear. No presente trabalho, esses parâmetros foram mantidos constantes, pelo que, se considerou o cálculo do risco como sendo um processo linear (Bragança, 2010).

Os valores de referência devem ser tomados mesmo por isso, pura referência. Os valores são estáticos, no entanto um determinado valor acima de um limite de referência pode não representar necessariamente risco, e o mesmo se passa com os valores abaixo dos limites de referência, normalmente considerados valores de perigosidade poderão ser considerados valores de risco. Após esta interpretação, coloca-se a questão “Até que níveis de valores se deve

descontaminar?”. As respostas terão em conta o tipo de contaminante, o tipo de uso, o uso actual e futuro, os custos e tempos de remediação.

Quanto mais amostras existirem sobre o local contaminado, melhor será, à partida, a modelação das plumas de contaminação, aproximando-se mais da realidade, evitando a sobreestimação e subestimação das áreas potencialmente contaminadas.

Esta metodologia foi aplicada ao estudo dos hidrocarbonetos, no entanto esta metodologia não se restringe apenas e só a este tipo de contaminantes. A análise de risco trabalha com os teores de cada contaminante, em todo o caso os teores de cada contaminante podem estar abaixo ou acima de um valor de risco baseado em valores de referência que funcionam como *threshold's*, sendo que os valores que excedem em muito o valor de referência normalmente são os que apresentam maior risco, no entanto não é uma relação tão linear. Os valores de risco dependem do contaminante em causa, do uso a futuro dos terrenos.

Bibliografia

- AFCEETTD (1996). Air Force Center for Environment Excellence Technology Transfer Division. . Bioventing. Performance and Cost Results From Multiple Air Force Test Sites. Technology Demonstration Final Technical Memorandum. <http://www.afcee.af.mil/shared/media/document/AFD-070928-029.pdf>. Acedido em Julho 2012
- APA (2012). Agência Portuguesa do Ambiente. <http://www.apambiente.pt/> . Acedido em Abril 2012.
- APEP (2011). Associação Portuguesa de empresas petrolíferas. Guia Sectorial de Responsabilidade Ambiental para a Armazenagem de Produtos Petrolíferos. p.2 - 16.
- ASTDR (1999). Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons. U.S. Department of Health and Human Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/>. Acedido em Abril 2012.
- BRAGANÇA, L. (2010). Modelação Matemática da Caracterização da Contaminação de Terrenos e Análise de Risco. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica – Georrecursos, p.2 – 82.
- BRITO, M.G., (2005) - Metodologia para Avaliação e Remediação da Contaminação por Metais Pesados em Áreas Industriais Degradadas. Dissertação Apresentada para na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Geológica – especialidade de Engenharia Geológica Ambiental, p. 301 + Anexos.
- BRITO, G., COSTA, C., ALMEIDA, A., VENDAS, D., VERDIALI, H. (2006) – Characterization of maximum infiltration áreas using GIS tools. Engineering Geology, (85) 14 – 18.
- CARACAS - Concerted Action on Risk Assessment for Contaminated Sites in the European Union 1998. Risk Assessment for Contaminated Sites in Europe. http://www.commonforum.eu/Documents/DOC/Caracas/caracas_publ1.pdf. Acedido em Abril 2012.
- CLARINET (2002). Brownfields and Redevelopment of Urban Áreas. Arport form Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies.

<http://www.commonforum.eu/Documents/DOC/Clarinet/brownfields.pdf>. Acedido Abril 2012.

DAY, J., REINKE, R., THOMSON, J. (2001). Fate and Transport of Fuel Components Below Slightly Leaking Underground Storage Tanks. Applied Hydrology Associates, Inc. Denver, CO, USA. pp296 - 304.

EDM (2012). *Descrição da Concessão para Recuperação Ambiental*. Empresa de Desenvolvimento Mineiro, SA. <http://www.edm.pt/html/descricao.htm>. Acedido em Abril 2012.

EPA (1996). How to Effectively Recover Free Product At Leaking Underground Storage Tank Sites: A Guide for State Regulators. US Environmental Protection Agency (EPA 510-R-96-001). <http://epa.gov/OUST/pubs/fprg.htm>. Acedido em Abril 2012.

EPA. United States Environmental Protection Agency (1989). Risk Assessment Guidance for Superfund – Volume I – Human Health Evaluation Manual (A).

EEA (2012). The State of Soil in Europe. A contribution of JRC to the European Environment Agency's Environment State and Outlook Report – Soer 2010 (Report EUR 25186 EN). http://ec.europa.eu/dgs/jrc/downloads/jrc_reference_report_2012_02_soil.pdf. Acedido em Abril 2012.

FRTR. Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, Version 4.0. <http://www.frtr.gov>. Acedido em Junho 2012.

GAVASKAR, A., BHARGAVA, M., CONDIT, W. (2007). Cost and Performance Review Of Electrical Resistance Heating (ERH) For Source Treatment. NAVFAC. Naval Facilities Engineering Command. http://costperformance.org/remediation/pdf/Navy-ERH_Review.pdf. Acedido em Julho 2012.

GEOMS – Geostatistical Modelling Software, (v.1.0). Manual de utilização do geoMS. CMRP-IST (1999), Lisboa.

GUIMARÃES, C. (2003). Avaliação de Risco Ambiental de Sítios Contaminados por Hidrocarbonetos de Petróleo – Tese de Mestrado Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- HORTA, A., SOARES, A. (2010). Uncertainty assessment for soil remediation projects. Centre for Natural Resources Evaluation .Instituto Superior Técnico, IST. http://www.spatial-accuracy.org/system/files/img-X03141113_0.pdf. Acedido em Abril, 2012.
- HUANG, X.,D., EL-ALAWI, Y., GURSKA, J., GLICK, B.R., GREENBERG, B.M. (2005). Multi-process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soils Department of Biology, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada. <http://www.web-i.ca/pdfs/mcj81-139.pdf> (Acedido em Abril 2012).
- FRTR. Federal Remediation Technologies Roundtable (2012) <http://costperformance.org/profile.cfm?ID=180&CaseID=180>.
- INA – Instituto Nacional de Administração. http://www.gpp.pt/Ambiente/Solo/Proteccao_solo.pdf. Acedido em Abril 2012.
- IRIS, USEPA (1989). Integrated Risk Information System. <http://www.epa.gov/iris/>. Acedido em Abril 2012.
- IRWIN, R., MOUWERIK, M., STEVENS, L., SEESE, M., BASHAM, W. (1997). Environmental Contaminates Encyclopedia. Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) Entry. National Park Service. Water Resources Divisiones, Water Operations Branch.<http://nature.nps.gov/hazardssafety/toxic/tph.pdf>. Acedido em Maio 2012.
- LIMA, M.L.A., CHAVES, C.A.P., JÚNIOR, H. R. M., SIMÃO, F.B. Aplicação de Métodos Geostestístico Para Mapeamento de Área de Risco em Saúde Pública no Município de Porto Velho-RO. http://www.fug.edu.br/revista_2/pdf/artigo_10-01-12.pdf. Acedido em Maio 2012.
- MARANHÃO, D., TEIXEIRA, C., A., TEIXEIRA, T., M., A. (2007). Procedimentos de investigação e avaliação da contaminação em postos de combustíveis, utilizando metodologias de análise de risco: aplicação da ACBR em estudo de caso na RMS. http://www.teclim.ufba.br/site/material_online/monografias/mono_denise_carlos_tiago.pdf. Acedido em Abril 2012.
- MELO, T. (2010). Soluções analíticas para transporte de hidrocarbonetos de petróleo em água subterrânea: avaliação determinística e probabilística do risco à saúde humana. Tese de Mestrado Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Pesquisas Hidráulicas.

- MOVASSAGHI, M. (2009). Interim Guidance.Evaluating Human Health Risks from Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). Human and Ecological Risk Division. http://www.jonesenvironmentallab.com/PDF/TPH-Guidance-6_16_09.pdf. Acedido em Abril 2012.
- NANNI, A. (2003). Contaminação do Meio Físico por Hidrocarbonetos e Metais na Área da Refinaria Alberto Pasqualini, Canoas, RS. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Tese de Mestrado em Geociências.
- NOPPÉ.M.A (1994). Practical Geoestistics For On-Site Analysis – A Coal Example. Rhodes University. pp1 – pp3.
- OMEE (2011^a). Guideline for Use At Contaminated Sites in Ontario. Ontario Ministry of Environment and Energy. Ontario, 10-15:45-72.
- OMEE (2011^b). Guideline for Use At Contaminated Sites in Ontario. Appendix 1- Summary of approvals information. Ontario Ministry of Environment and Energy. Ontario, A13-A18.
- PEREIRA, M. J., ALMEIDA, J. A., BRITO, M. G., SOARES, A. & ZUNGALIA, E. (1997). Stochastic Simulation of Sediment Quality for Dredging project. In Pawlowsky Glahn, V. (Ed.), IAMG'97 – 3rd Annual Conf. Intern. Assoc. Mathematical Geology; Barcelona, Part II, pp. 899-904.
- PEREZ, J. (2012). The Soil Remediation Industry in Europe: The Recent past and Future Perspectives. ErnsT &Young.
- ROXO, M. (2011). Integração de informação secundária na modelação geoestatística da quantidade de solos em locais potencialmente contaminados. Aplicação à área subjacente de uma antiga refinaria. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Geológica - Georrecursos.
- SILVA, MARIA SOFIA CARMONA RODRIGUES PEREIRA (2008) - Avaliação e Remediação de Zona Contaminada por Hidrocarbonetos. Caso de estudo: Contaminação num armazém de lubrificantes. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente do perfil de Gestão e Sistemas Ambientais. 138 p. : il. ; 30 cm + 1 CD-ROM

SOARES, A. (2000). Geoestatística para as Ciências da Terra e do Ambiente. Coleção: Ensino da Ciência e Tecnologia, IST Press, Lisboa, pp. 2 - 164.

TAKEUCHI, E. (2008). Aplicação da metodologia RBCA para o município de Porto Alegre: definição de níveis aceitáveis baseados no risco para hidrocarbonetos – Tese de Mestrado Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/12533/000629610.pdf?sequence=1>. Acedido em Abril 2012.

TPHCWG, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series (1998). Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Environmental Media. ISBN 1-884-940-14-5. <http://www.qros.co.uk/Total%20Petroleum%20Hydrocarbon%20Criteria%20Working%20Group%20Series%20Volume%201%20Analysis%20of%20Petroleum%20Hydrocarbons%20in%20Environmental%20Media.pdf>. Acedido em Abril 2012.

USEPA (1994). How To Evaluate Alternative Cleanup Technologies For Underground Storage Tank Sites: A Guide For Corrective Action Plan Reviewers Chapter V Landfarming. United States Environmental Protection Agency. (EPA 510-B-94-003; EPA 510-B-95-007; EPA 510-R-04-002). http://www.epa.gov/oust/pubs/tum_ch5.pdf. Acedido em Abril 2012.

USEPA (1994). How To Evaluate Alternative Cleanup Technologies For Underground Storage Tank Sites: A Guide For Corrective Action Plan Reviewers Chapter IX Monitored Natural Attenuation. United States Environmental Protection Agency. (EPA 510-B-94-003; EPA 510-B-95-007; EPA 510-R-04-002). http://www.epa.gov/oust/pubs/tum_ch9.pdf. Acedido em Abril 2012.

USEPA (2001). A Citizen's Guide to Soil Vapor Extraction and Air Sparging, United States Environmental Protection Agency. (EPA 542-F-01-006). <http://www.epa.gov/superfund/community/pdfs/suppmaterials/treatmenttech/sve.pdf>. Acedido em Abril 2012.

USEPA (2001). A Citizen's Guide to In-situ Flushing, United States Environmental Protection Agency. (EPA 542-F-01-011). http://www.epa.gov/superfund/community/pdfs/suppmaterials/treatmenttech/insitu_flushing.pdf. Acedido em Abril 2012.

- USEPA (2006). In-situ Treatment Technologies for Contaminated Soil, United States Environmental Protection Agency. (EPA 542/G-06/013). <http://www.epa.gov/tio/tsp/download/542f06013.pdf>. Acedido em Abril 2012.
- USEPA (1991). Geoestatistical Environmental Assessement Software User's Guide. <http://www.epa.gov/ada/download/models/geoeas.pdf>. Acedido em Abril 2012.
- USEPA (1997). Analysis of Selected Enhancements for Soil Vapor Extraction. United States Environmental Protection Agency. (EPA 542/R-97/007). <http://www.cluin.org/download/remed/sveen hmt.pdf>. Acedido em Abril 2012.
- RISCWorkBench (2001). RISC WorkBench User's Manual, Human Health Risk Assessment Software for Contaminated Sites. Waterloo, 1 vol. *Waterloo hydrogeologic*. P. 1 – 125 + anexos.

APÊNDICE I

As células a laranja representam as amostras cujos teores, das cadeias de TPH, que excedem os limites de referência estabelecidos pelas normas canadianas de Ontário.

Concentrações das Amostras para o nível A (0 – 200 cm)

Nível A (0 – 200 cm)				
Número Amostra	Cadeias			
	F1 (C5-C10)	F2 (C10-C16)	F3 (C16-C34)	F4 (C34-C40)
	Limites Referência (mg/kg)			
	55	98	300	2800
1	5	55	760	820
2	20	220	3180	3400
3	20	320	3010	3300
4	25	160	825	1000
5	2,5	135	465	600
6	2,5	17,5	255	280
7	20	740	3500	4200
8	2,5	5	7,5	10
9	25	580	3100	3700
10	2,5	5	7,5	10
11	65	530	2230	2900
12	70	650	4500	5300
13	2,5	5	7,5	10
14	60	560	3775	4300
15	25	290	1565	1800
16	2,5	5	50	50
17	110	1110	3730	4300
18	2,5	5	30	40
19	2,5	60	445	520
20	2,5	575	5230	5800
21	10	45	945	990
22	2,5	7,5	95	110
23	2,5	5	85	90
24	35	1020	8290	9300
25	750	4400	34900	39000
26	2,5	7,5	320	330
27	120	1640	23900	26000
28	2,5	5	110	110
29	2,5	5	12,5	10
30	1300	8000	31200	41000
31	2,5	12,5	200	220
32	2,5	5	22,5	20

33	2,5	5	7,5	10
34	2,5	5	10	10
35	620	5700	51000	58000
36	10	640	7740	8500
37	2,5	5	15	20
38	410	5800	67700	77000
39	2,5	5	7,5	10
40	2,5	5	125	130
41	30	370	2450	2800
42	2,5	5	10	10
43	2,5	65	525	610
44	35	760	7840	8800
45	2,5	5	7,5	10
46	2,5	5	7,5	10

Concentrações das Amostras para o nível B (200 – 400 cm)

Nível B (200 - 400 cm)				
Número Amostra	Cadeias			
	F1 (C5-C10)	F2 (C10-C16)	F3 (C16-C34)	F4 (C34-C40)
	Limites Referência (mg/kg)			
	55	98	300	2800
1	55	290	1940	2300
2	2,5	170	2385	2600
3	10	55	175	240
4	2,5	5	160	170
5	5	20	125	150
6	150	2090	24910	28000
7	10	770	7220	8000
8	2,5	5	7,5	10
9	2,5	5	7,5	10
10	270	1130	6420	7700
11	2,5	5	45	60
12	2,5	5	30	40
13	2,5	5	155	170
14	2,5	25	125	160
15	85	470	1830	2400
16	60	225	910	1200
17	50	350	1410	1800
18	15	430	1510	2000
19	5	5	17,5	20
20	20	420	1690	2100
21	2,5	395	2355	2800
22	10	165	925	1100

23	250	2120	14920	17000
24	35	520	2475	3000
25	2,5	5	7,5	10
26	2,5	160	1285	1500
27	10	320	1690	2000
28	45	960	4940	5900
29	2,5	22,5	285	310
30	10	45	945	990
31	10	55	315	380
32	25	550	2350	3000
33	100	1100	4500	5600
34	2,5	5	10	10
35	2,5	120	970	1100
36	2,5	7,5	35	40
37	2,5	5	17,5	20
38	2,5	5	17,5	30
39	2,5	650	9380	10000
40	2,5	5	50	60

Concentrações das Amostras para o nível C (400 – 800 cm)

Nível C (400 - 800 cm)				
Número Amostra	Cadeias			
	F1 (C5-C10)	F2 (C10-C16)	F3 (C16-C34)	F4 (C34-C40)
	Limites Referência (mg/kg)			
	55	98	300	2800
1	2,5	5	12,5	10
2	2,5	810	5760	6500
3	2,5	5	15	30
4	15	300	1255	1600
5	10	70	355	420
6	2,5	5	12,5	30
7	2,5	5	45	50
8	2,5	5	7,5	10
9	2,5	5	15	30
10	2,5	5	7,5	10

APÊNDICE II

Tecnologias de Remediação de solos contaminados com Hidrocarbonetos

Neste apêndice serão apresentadas as principais tecnologias *in-situ* para tratamento de solos contaminados com hidrocarbonetos.

A fase de selecção da técnica a utilizar para o local contaminado depende dos resultados efectuados das fases de avaliação inicial e detalhada, na avaliação de risco para o ser humano.

As tecnologias com melhor aceitação são aquelas que tratam o solo contaminado no sítio de ocorrência, designadas técnicas de remediação *in-situ*, aquelas que envolvem o transporte para fora do local contaminado, designadas de técnicas de remediação *ex-situ*, são menos adoptadas devido a potenciar risco de contaminação de solos “saudáveis” no transporte com solo contaminado, sendo mais dispendiosos e normalmente de pouco agrado das populações e com maiores impactes ambientais.

Cada vez mais existe a necessidade de reduzir os custos associados à remediação, valorizando economicamente os terrenos abandonados, para fins de habitacionais, industriais ou para comércio. O custo de remediação baixa quanto mais pormenorizado for o estudo sobre o solo contaminado, delimitando os locais a serem tratados, em consequência da redução do volume de solo a ser tratado e aumentando a percentagem de materiais que irão ser reciclados e reutilizados. Para além destes factores estão associados o tempo disponível para a realização dos trabalhos de recuperação do solo, disponibilização de mapas sobre os locais contaminados, conhecimentos técnicos, disponibilidade financeira, legislação aplicável, etc (Silva, 2008). Para a tomada de decisões, o conhecimento das áreas contaminadas e a incerteza não são suficientes para a construção de um projecto de remediação realista com sucesso. A decisão acerca de remediação necessita considerar a avaliação do risco e os custos consequentes. Se estes custos forem funções não lineares de concentração de contaminação então a incerteza será quantificada no espaço de custos de remediação (Horta e Soares, 2010).

Para o tratamento de solos contaminados, como já foi referido, existem 2 formas às quais se podem recorrer:

Ex-situ – onde o tratamento envolve a remoção de solos e/ou águas contaminadas;

In-situ – o tratamento é realizado no local sem se efectuar a remoção dos solos e/ou águas contaminadas do local.

A utilização de qualquer técnica de remediação visa actuar nos vários elementos do modelo conceptual (Fonte – Trajecto – Alvo), através de (Silva, 2008):

- Remoção da fonte por escavação com ou sem remoção do material contaminado para fora do local (para deposição em aterro ou tratamento *off-site*, e tratamento *on-site*, respectivamente);
- Confinamento da área com vista a restringir e impedir a migração ou vias de transferência dos contaminantes presentes no local para o meio envolvente;
- Destruição, remoção ou biodegradação dos contaminantes existentes no material poluído (exemplo: solo, água subterrânea).

Para o estudo em questão adoptou-se o modelo de contaminação conceptual Fonte – Trajecto – Alvo, porque permite identificar eventuais riscos para a saúde humana, com base na maior ou menor mobilidade dos contaminantes.

O desenvolvimento do modelo conceptual é feito através de um diagrama esquemático que (Silva, 2008):

- Identifica a principal fonte de contaminação no ambiente (por exemplo, as emissões a partir de fugas de um reservatório de armazenamento, ou os resíduos derramados no terreno);
- Mostra como os produtos químicos, no ponto inicial de emissão podem dispersar-se no ambiente através da identificação do(s) trajecto(s) (por exemplo, um produto químico no solo pode infiltrar-se nas águas subterrâneas ou volatilizar-se no ar);
- Identifica os diferentes tipos de populações humanas (por exemplo, residentes, trabalhadores e visitantes) e outros seres vivos, que possam entrar em contacto com o meio contaminado, e
- Enumera as potenciais vias de exposição (por exemplo, ingestão de água contaminada, por inalação dos produtos químicos no ar, contacto dérmico com o solo contaminado), que pode atingir cada população.

Tecnologias in-situ para tratamento de solos contaminados

As tecnologias *in-situ* envolvem processos químicos, biológicos ou físicos aplicados no solo com o objectivo de degradar, remover ou imobilizar os contaminantes sem remover o solo. Comparativamente ao tratamento *ex-situ*, as tecnologias *in-situ* apresentam vantagens como o tratamento a camadas mais profundas com um custo de tratamento muito inferior.

As tecnologias *in-situ* são classificadas em três grandes grupos com base no principal mecanismo de tratamento aplicado:

- Tecnologias de tratamento Físicas/Químicas;

- Tecnologias de tratamento Biológicas ou de Biorremediação;
- Tecnologias de tratamento Térmico.

No tratamento físico/químico do solo os mais utilizados são: a extracção de vapor, solidificação/estabilização, lavagem do solo, oxidação química e separação eletrocinética. O tratamento biológico utiliza microrganismos ou vegetação com o objectivo de degradar, remover ou imobilizar a contaminação do solo. As tecnologias biológicas incluem bioventilação, fitorremediação, e atenuação natural monitorizada. As tecnologias de tratamento térmico incluem o aquecimento de resistividade eléctrica, injeção de vapor e extracção, condutor de aquecimento, aquecimento de rádio-frequência, e vitrificação.

A principal característica de muitas tecnologias de tratamento *in-situ* é a libertação e recuperação de líquidos ou outros reagentes para o subsolo. A capacidade de controlar e monitorizar a entrega e recuperação destes fluidos ou reagentes é fundamental para a eficácia das tecnologias *in-situ* no tratamento da contaminação. Cada tecnologia *in-situ*, de acordo com as condições do subsolo e características químicas e físicas dos contaminantes, apresenta vantagens e desvantagens na sua eficácia de controlar e recuperar os fluidos administrados e/ou reagentes e os contaminantes. Na tabela seguinte encontra-se um resumo das tecnologias de tratamento *in-situ* divididas por classes de contaminantes.

Legenda : ○ Bom ► Médio ● Mau S = Específico para o tipo químico	COV's Não Halogenados	COV's Halogenados	COV's Não Halogenados	COV's Halogenados	Combustíveis	Inorgânicos	Radionuclídeos	Explosivos
In Situ Físico/Químico								
Vapor de extração	○	○	●	●	○	●	●	●
Solidificação/Estabilização	●	●	►	►	●	○	○	●
Oxidação Química	►	►	●	►	●	S	●	►
Soil Flushing	○	○	►	►	►	○	●	●
Separação Eletrocinética	►	►	►	►	●	○	►	●
In Situ Tratamento Biológico								
Bioremediação	○	○	○	S	○	S	S	○
Bioventing	○	○	○	●	○	●	●	●
Fitorremediação	►	►	►	S	►	►	●	●
In Situ Térmico								
Tratamento Térmico (aquecimento por resistividade eléctrica, injeção e extração de vapor, aquecimento por condução de calor, aquecimento por radiofrequência, e vitrificação In-situ)	○	○	○	○	○	●	●	●

Tecnologias de tratamento *in-situ* por classes de contaminantes

(Fontes: “Federal Remediation Technologies Roundtable Remediation Screening Matrix, citado por USEPA, 2006)

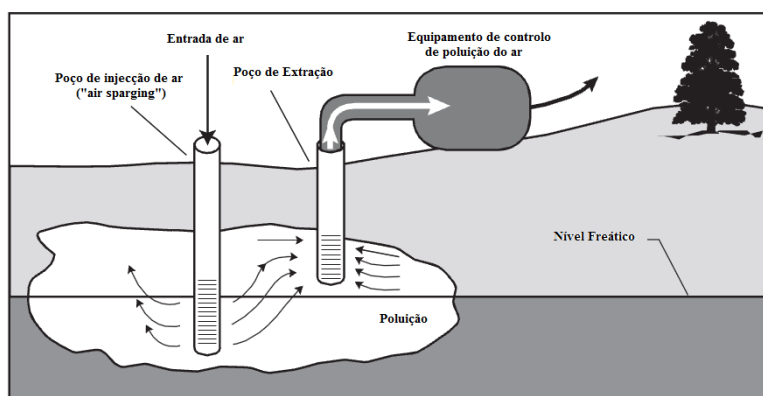
Tecnologias de tratamento Físicas/Químicas

Este grupo de tecnologias de remediação do solo é o mais diversificado onde se incluem a extracção de vapor, solidificação/estabilização, a oxidação, a lavagem do solo e a separação eletrocinética. Estes processos tendem a ser mais dispendiosos no tratamento de solos contaminados com hidrocarbonetos, visto que são projectos intensivos que necessitam de elevados consumos energéticos. Actuam de três formas das quais a destruição, transformação ou extracção dos contaminantes (Silva, 2008).

Extracção de vapor

A extracção de vapor do solo é uma tecnologia de reparação em vácuo onde se aplica um fluxo de ar controlado no subsolo para remover os compostos orgânicos voláteis (COV's) e alguns compostos orgânicos semi-voláteis (COSV's) através da zona vadosa (zona não saturada) até à superfície para tratamento.

O sistema é constituído por sopradores anexados a poços de extracção que, normalmente, são construídos com policloreto de vinil (PVC) para induzir o fluxo através da matriz do solo. O ar contaminado é trazido à superfície, para tal terá que atravessar um separador de vapor/líquido para remover qualquer humidade antes de o ar ser tratado. O tratamento normalmente é feito por adsorção (carvão activo), ou pelos sistemas de oxidação térmica, para fluxos de resíduos concentrados (USEPA, 2006). A água gerada pelo separador de líquidos pode também precisar de tratamento.



Sistema típico de extracção de vapores do solo
(Fonte: adaptado de USEPA, 2001)

Quando as concentrações esperadas no fluxo de ar são suficientemente elevadas (1.000 a 5.000 partes por milhão (ppm) ou mais) para recuperação do produto livre para reciclagem, poderá ser considerado um sistema de tratamento de condensação. Este tipo de sistema não é, geralmente, utilizado para misturas de produtos químicos, e em algum ponto o sistema de

condensador precisa de ser alterado logo que haja uma diminuição das concentrações (USEPA, 2006).

Muitas vezes são utilizados asfalto, betão, geomembrana, ou outras protecções de baixa permeabilidade que são colocadas sobre a superfície do solo para evitar curto-circuito do fluxo de ar e para aumentar o raio de influência dos poços de extracção. O ar de substituição pode ser introduzido no subsolo por injeção de ar através de um ventilador ou permitindo que o fluxo de ar seja injectado para os poços de forma passiva. Enquanto os poços verticais são um método de concepção amplamente mais difundido, quando a contaminação e/ou a água se encontre à superfície, os poços horizontais ou trincheiras podem proporcionar um melhor fluxo lateral e acesso à formação superior. A extracção de vapores do solo é conduzida para a compartimentação dos materiais voláteis a partir de fases condensadas para o gás do solo a ser puxado através do subsolo. A partição é controlada pelo contaminante e pelas propriedades do solo, onde se incluem a pressão do vapor contaminante, constante da lei de Henry, a solubilidade, a permeabilidade intrínseca do solo, teor de água (USEPA, 2006). A extracção de vapores do solo é indicado para solos bem drenados e com elevada permeabilidade (areia e cascalho) com um baixo teor em carbono orgânico. Para solos com características opostas, existe uma maior dificuldade no seu tratamento e necessitam de frequentes alterações, tais como facturação por métodos pneumáticos ou hidráulicos, com o objectivo de criar fluxos preferenciais, mas a maior parte da descarga de contaminantes depende do baixo fluxo ou da difusão a partir da matriz do solo.

Fracturas em superfícies heterogéneas proporcionam caminhos de fluxo diferenciais que resultam na remoção eficiente dos contaminantes nas camadas permeáveis, com as camadas menos permeáveis os contaminantes estão sujeitos a forças lentas de difusão. A taxa limitada de difusão em solos menos permeáveis prolonga o tempo necessário para a reparação, e consequentemente, pode ser mais eficiente para a abordagem desse tipo de sítios com uma estratégia de bombeamento, onde os sopradores são desligados em determinadas concentrações de efluentes, e os contaminantes estão dispostos a difundir-se para as camadas permeáveis mais “limpas”. Após um determinado tempo, os sopradores são virados para trás para capturar os vapores de solo mais concentrados (USEPA, 2006). Assim, este método pode ser economizador, por exemplo em gastos energéticos.

À medida que o sistema de extracção de vapor continua a trabalhar, as concentrações de contaminantes de efluentes geralmente tornam-se assintóticas (estado estacionário de concentrações muito baixas), a menos que o sistema de extracção por vapor esteja a tratar apenas para um único tipo de contaminantes, as medições do efluente de ventilação devem proporcionar que a massa total seja removida, bem como as concentrações de compostos relativos. Porque os produtos químicos variam em propriedades físico-químicas, as misturas têm tendência para apresentar taxas diferentes, daí, uma queda na concentração total não significa

necessariamente uma queda no contaminante disponível ou eficiência do sistema, mas sim na eliminação de determinados contaminantes. É necessário, também, testar individualmente cada extracção para determinar se o decréscimo está a ocorrer em todos os poços (USEPA, 2006).

Como limitações podem-se apresentar (FRTR):

- O solo com elevada percentagem de finos e um elevado grau de saturação irá requerer vácuos elevados (aumentando os custos) e / ou impedem o funcionamento do sistema vapor de extracção *in-situ*;
- São necessários grandes intervalos em poços de extracção para o solo com permeabilidades ou estratificação altamente variáveis, que de outra forma podem resultar na entrega desigual do fluxo de gás a partir das regiões contaminadas;
- O solo com conteúdos orgânicos elevados ou extremamente secos têm uma capacidade de sorção elevada de compostos orgânicos voláteis, o que resulta em taxas de remoção reduzidas;
- O ar pode necessitar de tratamento para eliminar possíveis danos para o Homem e para o ambiente;
- Com a remoção do gás para tratamento, os líquidos residuais podem necessitar de tratamento / eliminação. Os resíduos de carvão activo vão certamente exigir regeneração ou eliminação;
- O sistema de extracção por vapor não é eficaz na zona saturada.

A técnica de Extracção de Vapor pode ser dividida em 6 categorias quanto aos custos, num estudo de viabilidade:

- Estudos piloto;
- Trabalho no local;
- Tratamento dos componentes do sistema;
- Implementação do Projecto;
- Operação e manutenção anual;
- Conclusão dos trabalhos.

Solidificação / Estabilização

Referem-se às tecnologias estreitamente relacionadas com o uso de processos químicos e físicos para o tratamento de resíduos radioactivos, perigosos e misturas. As tecnologias de solidificação fazem encapsulamento de resíduos para formar material sólido. O produto resultante da solidificação pode ser um bloco monolítico, um material argiloso, de partículas granulares, ou qualquer outra forma física normalmente considerada como “sólido”.

As tecnologias de estabilização reduzem o potencial perigo de um resíduo, convertendo os contaminantes em formas menos solúveis, móveis, ou tóxicas. As características físicas da natureza e tratamento dos resíduos não são necessariamente alterados pela sua estabilização.

A estabilização química baseia-se na redução da mobilidade do contaminante por reacções físicas ou químicas com o contaminante, em vez da matriz do contaminante (por exemplo, solo ou sedimento), como é feito com a solidificação. A mobilidade dos compostos orgânicos e inorgânicos podem ser reduzidos através da precipitação, adsorção, etc. Normalmente os agentes de estabilização inorgânicos aplicados incluem silicatos solúveis, carbono, fosfatos (por exemplo, apatite), e à base de enxofre ligante. As organo-argilas têm sido usadas para estabilizar os produtos químicos orgânicos que são pouco afectados pela precipitação e reacções complexas (USEPA, 1997).

O processo de Solidificação/Estabilização pode ser realizado utilizando ligantes inorgânicos ou polímero. Os ligantes inorgânicos mais comuns são o cimento Portland, pozolanas (materiais silico-aluminosos que podem reagir com o hidróxido de cálcio para formar compostos com propriedades de cimento), e misturas de cimento/pozolana.

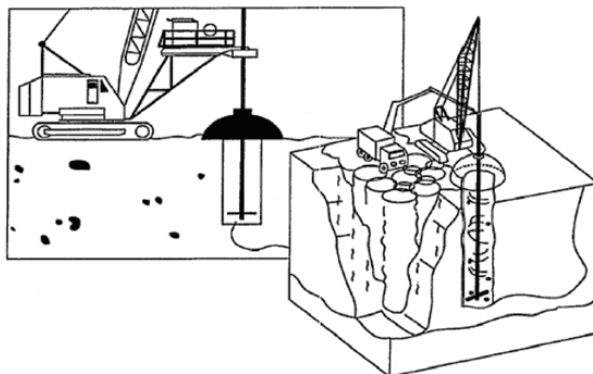
No processo de Solidificação/Estabilização de contaminantes orgânicos com formulações em cimento é mais complexo do que o tratamento de contaminantes inorgânicos. Enquanto existirem níveis baixos de contaminantes orgânicos podem ser tratados com Solidificação/Estabilização, muitos orgânicos irão interferir com o processo de hidratação e impedir a cura do sólido (USEPA, 1997). Variações superficiais nas concentrações de compostos orgânicos podem afectar tanto a lixiviabilidade e propriedades físicas finais dos resíduos tratados ou do solo. A maioria dos processos com cimento são exotérmicos, e o calor gerado pelo processo de cura tem o potencial para volatilizar os COVs.

O maior desafio na aplicação desta tecnologia *in-situ* para solos contaminados está em atingir de forma completa e uniforme a mistura do ligante com a matriz contaminada. Existem 3 abordagens básicas que são usadas para misturar a mistura com a matriz:

- Mistura com trado vertical;
- Mistura a pouca profundidade;
- Injecção de cimento.

A mistura vertical requer um sistema de eixos para injectar e misturar o ligante para o solo. A profundidade de tratamento é limitada pelo binário necessário para girar o trado, onde o máximo atingido até à data foi menos de 150 metros. O diâmetro do trado, que determina o número de furos que precisam de ser perfurados por uma dada extensão de área, pode variar de vários metros de mistura superficial para diâmetros muito menores para mistura de profundidade. A necessidade de uma broca de diâmetro menor significa mais furos que terão que ser perfurados por unidade de área, o que aumenta o custo para a mistura de fundo. Se os

COVs ou estiverem presentes no local, os vapores dos contaminantes devem ser capturados e tratados. A captura é geralmente realizada com um capuz que cobre a zona de mistura e transmite os gases a um sistema de tratamento local. O trado de mistura é o método *in-situ* mais aplicado de Solidificação/estabilização de reagentes com o solo.



Exemplo de aplicação do método Solidificação e Estabilização para solos contaminados (MecTool)

(Fonte: USEPA, 1997)

A mistura a pouca profundidade envolve a difusão de reagentes de ligante com os resíduos dos equipamentos de movimentação de terra convencionais, como draglines, retroescavadoras, ou baldes com garra. Um trado de grande porte pode, também, ser utilizado para mistura no local. A tecnologia é aplicável somente em superfície ou depósitos de contaminação.

A injeção de cimento envolve forçar um ligante contendo agentes de tratamento dissolvidos ou suspensos na formação sob pressão, assim permeabiliza o solo. A injeção de argamassa pode ser aplicada a formações bem abaixo da superfície do solo. Esta injeção cura o solo no local, produzindo uma massa de solo tratado *in-situ*.

Este processo apresenta como limitações (FRTR):

- Profundidade dos contaminantes podem limitar alguns tipos de processos de aplicação;
- Uso futuro do local pode alterar os materiais e afectar a capacidade de manter a imobilização dos contaminantes;
- Alguns processos resultam num aumento significativo no volume (até duas vezes o volume original);
- Certos resíduos são incompatíveis com variações deste processo. Estudos de tratamento são geralmente necessários;
- Fornecimento de reagentes e mistura eficaz são mais difíceis do que para aplicações *ex-situ*;
- A amostragem para confirmação pode ser mais difícil do que para tratamentos *in-situ*;
- O material solidificado pode dificultar o uso futuro do local;
- Processamento de contaminação abaixo do lençol freático pode exigir secagem.

Oxidação Química

A oxidação química envolve tipicamente a redução/oxidação (redox), reacções que convertem quimicamente contaminantes perigosos para compostos não perigosos ou menos tóxicos que são mais estáveis, menos móveis, ou inertes. As reacções redox envolvem a transferência de electrões de um produto químico para outro. Especificamente, um reagente é oxidado (perda de electrões) e um é reduzido (ganha electrões). Existem vários oxidantes capazes de degradar contaminantes. Os oxidantes vulgarmente utilizados são permanganato de potássio ou de sódio, peróxido de hidrogénio catalisado Fenton, peróxido de hidrogénio, ozono, persulfato de sódio. Cada oxidante tem vantagens e limitações, e quando aplicável à contaminação do solo e em origens de algumas zonas de contaminação, estes têm sido aplicados principalmente para remediar águas subterrâneas (USEPA, 2006).

A adição de gás de ozono pode oxidar contaminantes directamente ou através da formação de radicais de hidróxilo. Como o peróxido, as reacções de ozono são as mais eficazes em sistemas com pH ácido. A reacção de oxidação faz-se com extrema rapidez, cinética de pseudo primeira ordem. Devido à alta reactividade do ozono e da instabilidade, o O_3 é produzido no local, e que exige pontos de entrega espaçados. A decomposição *in-situ* do ozono pode levar a oxigenação sendo benéfico para a bioestimulação.

Adição de peróxido (H_2O_2), na presença de ferro ferroso (Fe^{2+}) no local, produz reagente de Fenton, que produz radicais livres de hidroxilo (OH^\cdot). Estes oxidantes fortes degradam fácil e rapidamente uma ampla variedade de compostos orgânicos. A oxidação do reagente de Fenton é mais eficaz em pH (entre 2 e 4, por exemplo), e perde eficácia em condições fortemente alcalinas (FRTR).

A reacção de permanganato (tipicamente fornecida como $KMnO_4$ líquida ou sólida, mas também está disponível em Na, Ca, Mg ou sais) em sistemas naturais é complexa. Devido aos seus múltiplos estados de valência e formas minerais, Mn pode participar em numerosas reacções. As reacções procedem-se a uma taxa um pouco mais lenta do que as anteriores duas reacções, de acordo com a cinética de segunda ordem. Dependendo do pH, a reacção pode incluir a destruição por transferência de electrões directa ou radicais livres avançados com reacções de permanganato são eficazes numa gama de pH de 3,5 a 12 (FRTR).

O tipo de sistema de distribuição seleccionado depende da profundidade dos contaminantes, o estado físico do oxidante (gás, líquido, sólido), e a sua taxa de decomposição. São utilizadas retroescavadoras, por exemplo, para trabalhar oxidantes líquidos e sólidos em solos contaminados e lamas. Os líquidos podem ser distribuídos por gravidade através de poços e trincheiras ou por injeção. Para a zona vadosa, a gravidade tem o inconveniente de influenciar uma área relativamente pequena (USEPA, 2006).

A injeção sob pressão de líquidos ou gases, através de uma sonda de uma plataforma Direct Push (DP), irá forçar o oxidante na formação. A sonda oferece uma forma eficaz, e com baixos custos, a introdução do oxidante e, se necessário, o buraco pode ser concluído com um pequeno diâmetro para futuras injeções. Permanganatos de potássio, entre outros oxidantes químicos, em fase sólida também podem ser introduzidas por fracturação hidráulica ou pneumática. A estratigrafia local desempenha um papel importante na distribuição de oxidantes (USEPA, 2006).

Soil Flushing

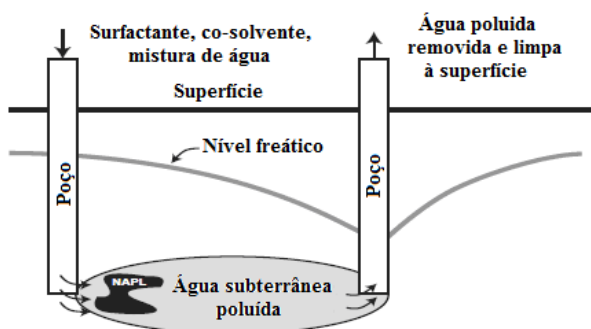
Esta técnica envolve a inundação da zona de contaminação com uma solução adequada para remover o contaminante do solo. É injectada ou infiltrada água ou uma solução líquida para a área de contaminação. Os contaminantes são mobilizados por solubilização, formação de emulsões, ou uma reacção química com soluções de lavagem. Depois de passar através da zona de contaminação, o fluido do contaminante é recolhido e trazido para a superfície para eliminação, recirculação, tratamento ou reinjecção. A aplicação de lavagem do solo depende da capacidade de distribuir, controlar o fluxo, e recuperar o líquido de lavagem.

As soluções utilizadas podem ser água, soluções aquosas ácidas, soluções básicas, agentes complexos, agentes redutores, co-solventes, agentes tensioactivos. A água irá extrair o solúvel em água (hidrofílico) ou os constituintes de águas-móveis. Soluções ácidas podem ser utilizadas para remover metais ou materiais básicos orgânicos. Para o tratamento de compostos orgânicos são mais eficazes os co-solventes, e os agentes tensioactivos podem auxiliar na remoção de compostos orgânicos hidrofóbicos (USEPA, 1991). As técnicas de “soil flushing” mais utilizadas são surfactante e inundações co-solventes para combustíveis e solventes clorados. Existem muitos tipos de agentes tensioactivos (catiónico, aniónico, não iónico), e enquanto se podem fazer ajustes na composição do fluido, são geralmente usados os agentes tensioactivos aniónico ou não aniónicos. Isto porque a sua carga negativa ou neutra reduz a possibilidade da sua absorção para partículas de argila com carga negativa. Geralmente são menos tóxicos do que os agentes tensioactivos catiónicos (USEPA, 1991).

Os surfactantes são geralmente constituídos com componentes químicos hidrofóbicos e hidrofílicos, o que significa que uma extremidade da molécula é atraída para o óleo (ou compostos orgânicos) e o outro para a água. Os surfactantes são escolhidos principalmente para aumentar a solubilidade do contaminante (geralmente um NAPL). São escolhidos para produzir tensões interfaciais ultra-baixas na mobilização da inundação (USEPA, 2001). A mobilização da inundação deve ser considerada apenas quando existe um elevado grau de certeza de que a solução poderá ser recuperada, bem como um alicerce competente ou barreira capilar subjacente à zona de tratamento. Uma solução de surfactante típica também pode conter aditivos, tais como

electrólitos e um co-solvente. Além de ser eficaz com o contaminante alvo, a solução de surfactante também deverá ser compatível como o solo específico do local, da água nos poros do solo, e águas subterrâneas (se aplicável). Um co-solvente (por exemplo, isopropanol) pode ser utilizado para melhorar a solubilidade do surfactante e fornecer ao agente tensioactivo/solução contaminante uma viscosidade aceitável. Um inconveniente da adição de produtos químicos para a solução do agente tensioactivo é que têm de ser tratados juntamente com o contaminante no final da recuperação (USEPA, 2001).

Os co-solventes, habitualmente álcoois, são produtos químicos que se dissolvem na água em NAPL. Numa inundação de álcool, existe uma partição em NAPL e em água. Este particionamento afecta a viscosidade, densidade, solubilidade, e da tensão interfacial do NAPL (USEPA, 2001). As propriedades físicas do NAPL variam em função da quantidade do álcool disponível para a interacção, dissolvendo-se na NAPL ou em água.



Sistema típico de Soil Flushing
(Fonte: adaptado de USEPA, 2001)

As principais vantagens do *Soil Flushing* são as seguintes (Silva, 2008):

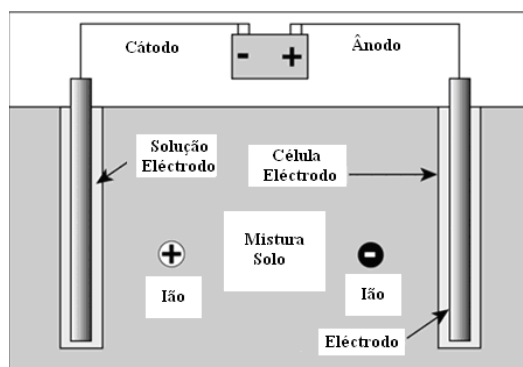
- Aplicabilidade a todos os tipos de contaminantes, incluindo compostos orgânicos e metais pesados;
- Combinação com outras técnicas tais como a Biorremediação e o *pump-and-treat*.

Os factores que podem limitar a aplicação deste processo são, essencialmente, os seguintes (Silva, 2008; FRTR):

- A permeabilidade e heterogeneidade do solo, solos pouco permeáveis e ou heterogêneos dificultam a passagem do fluido através do solo com redução na eficácia do processo;
- Custos variáveis associados ao tipo de fluido utilizado e tratamento do fluido extraído;
- Gestão e controlo rigoroso do processo para evitar migração dos contaminantes para outros locais;
- Possibilidade de alterações nas propriedades físicas e químicas do solo tratado.

Separação Eletrocinética

É uma tecnologia emergente que depende da aplicação de uma baixa intensidade, corrente directa através do solo para separar e extrair metais pesados, radionuclídeos, e contaminantes orgânicos a partir de solo não saturado, lamas e sedimentos. A corrente é aplicada através de pares de eléctrodos que são implantados no solo em cada lado da massa de solo contaminado. Durante a electro-migração, compostos químicos carregados positivamente, tais como metais, iões de amónio, e alguns compostos orgânicos podem mover-se para o cátodo, e os compostos químicos carregados negativamente, tais como cloreto, cianeto, fluoreto, nitrato, e compostos orgânicos com carga negativa migram para o ânodo (USEPA, 2006).



Sistema de separação simples de electrocinética

(Fonte: adaptado de USEPA, 2006)

A electro-migração não requer fluxo advectivo de água nos poros para as espécies químicas para se moverem. A corrente eléctrica, em solos de grão fino, provoca electroosmose, sendo este um fluxo eléctrico que induz circulação hidráulica no solo ou água entre os poros. Este fluxo pode transportar espécies de carga neutra com ele (USEPA, 2006).

As reacções de electrólise (conversão de energia eléctrica em química potencial) criam H^2 e OH^- no cátodo e O^2 e H^+ no ânodo. Estas reacções criam uma frente de ácido perto do ânodo e uma frente de base perto do cátodo que migram para o outro (EPA, 2006).

Esta tecnologia pode ser aplicada a intervalos de concentração de contaminantes a partir de alguns ppm até mais de 10.000 ppm, mas pode não ser eficaz para o tratamento de vários contaminantes que tenham concentrações significativamente diferentes. Os compostos alvos são extraídos para um sistema de recuperação ou depositados no eléctrodo. Surfactantes e agentes complexos podem ser utilizados para aumentar a solubilidade e ajudar na circulação do contaminante, embora deva existir cuidado na escolha de tensioactivos carregados (aniónico/catiónico) e neutro. Quando o fluxo electro-osmótico é feito do ânodo para o cátodo, o fluxo vai ajudar as espécies catiónicas e retardar os aniões. Para o trabalho de electrocinética, a humidade do solo deve ser suficiente para que permita a migração dos eléctrodos, mas será óptimo em condições não saturadas. A eficiência da remoção dos contaminantes está

directamente relacionada com a solubilidade do mesmo, a sua carga eléctrica e a concentração relativa aos outros iões ou outros contaminantes (USEPA, 2006).

Durante a remediação electrocinética podem ser tomadas 2 abordagens “Remoção avançada” e “Tratamento sem remoção”.

A primeira resulta no transporte electrocinético de contaminantes em direcção aos eléctrodos polarizados para concentrar os contaminantes para posterior remoção e tratamento *ex-situ*. A remoção de contaminantes no eléctrodo pode ser conseguida por vários meios, nomeadamente galvanoplastia no eléctrodo; precipitação ou co-precipitação no eléctrodo; bombagem de água próximo do eléctrodo; ou complexar com resinas de permuta iónica. A remoção avançada é amplamente utilizada na remediação de solos contaminados de metais (FRTR).

O tratamento sem remoção consegue-se através de electroosmose de contaminantes através das zonas de tratamento entre os eléctrodos colocados. A polaridade dos eléctrodos é invertida periodicamente, o qual inverte o sentido dos contaminantes para trás através das zonas de tratamento. A frequência com que a polaridade do eléctrodo é invertida é determinada pela taxa de transporte de contaminantes através do solo. Esta abordagem pode ser utilizada *in-situ* para reparação de solos contaminados com espécies orgânicas (FRTR).

Como limitações apresenta (FRTR):

- A eficácia é drasticamente reduzida para os resíduos com um teor de humidade inferior a 10%. A eficácia máxima ocorre se o teor de humidade for entre 14% e 18%;
- A presença de metais enterrados ou material isolante pode induzir variabilidade na condutividade eléctrica do solo, por conseguinte, a variabilidade natural espacial da geologia deve ser delineada;
- Eléctrodos inertes, tais como carbono, grafite, ou platina, devem ser utilizados de modo a que nenhum resíduo seja introduzido na massa de solo tratado. Eléctrodos metálicos podem dissolver como resultado de electrólise e introduzir produtos corrosivos na massa de solo;
- A eletrocinética é mais eficaz em argilas, devido à carga de superfície negativa das partículas de argila. No entanto, a carga de superfície da argila é alterada por ambos os encargos em que o pH do fluido dos poros e da adsorção de contaminantes;
- Reacções de oxidação / redução podem formar produtos indesejáveis (por exemplo, gás de cloro).

Tecnologias de tratamento Biológicas ou de Biorremediação

Estes processos têm em vista criar condições necessárias para facilitar a degradação do contaminante através de organismos, alterando a sua composição em dióxido de carbono, água ou em substâncias não tóxicas (Silva, 2008).

A Biorremediação pode ser aplicada em locais contaminados por hidrocarbonetos, quer *in-situ* quer *ex-situ* (Singh e Ward, 2004, citado por Silva, 2008). Os PAH apresentam reduzida bio-disponibilidade o que condiciona os processos de biorremediação para contaminantes com elevados teores de PAH (Brunner *et al.*, 2001 citado por Silva, 2008).

A biorremediação pode ser abordada de duas formas (Silva, 2008), por bioestimulação, onde existe um incremento do número de microrganismos, que degradam o contaminante, através da adição de nutrientes ou outras substâncias químicas que possam afectar o seu crescimento ou criar alterações ao seu ecossistema; a segunda maneira consiste na adição de microrganismos, pertencentes ou não à comunidade indígena, crescidos em laboratório e com capacidade para degradar o contaminante com vista à remoção.

A Biorremediação pode ser aplicada como técnica *in-situ* no tratamento de hidrocarbonetos em zonas costeiras, solos, águas superficiais e subterrâneas. Os tratamentos *ex-situ* são normalmente utilizados em contaminações de hidrocarbonetos no solo e água (Silva, 2008). Os processos de biorremediação contemplam a Atenuação Natural Monitorizada, Landfarming, Bioventilação e Fitorremediação.

Atenuação Natural Monitorizada

A atenuação natural monitorizada (ANM) abrange a degradação, diluição, a dispersão química e biológica, adsorção/precipitação, e/ou decréscimo radioactivo de contaminantes no solo e águas subterrâneas (EPA, 1994). A ANM tem sido aplicada principalmente na contaminação de águas subterrâneas, mas podem ser aplicados os mesmos princípios ao solo. Porque a ANM é um processo passivo em que a redução na concentração de contaminantes deve-se unicamente a mecanismos naturais, fontes contínuas de contaminação significativa devem ser revistos ante de implementar a ANM. Se a ANM for implementada, as metas de remediação podem demorar mais do que outros métodos. Os contaminantes mais susceptíveis para este tipo de remediação são os hidrocarbonetos de petróleo, álcoois de baixo peso molecular, ésteres, éteres, ferro e manganês. Podem ainda ser aplicados, de uma forma mais restrita a solventes halogenados, pesticidas, crómio, cádmio, chumbo, zinco, níquel, etc (USEPA, 1994)

Para se considerar a remediação por ANM, é necessário existir uma caracterização completa das condições do solo local, incluindo a delimitação da extensão da contaminação e o

desenvolvimento de um modelo conceptual do local contaminado. Para a caracterização devem ser avaliadas as espécies microbianas, potencial redox, condições de pH, mineralogia e geoquímica. Se a avaliação concluir que as condições existentes suportam o processo de atenuação natural, o passo seguinte é determinar se ocorre contaminação. Assim, consegue-se determinar através da análise de parâmetros de produtos de respiração microbiana, produtos de reacção química, espécies de metais existentes, produtos de degradação e concentrações decrescentes de compostos alvo ao longo do tempo. Se uma grande quantidade dos dados históricos não estiver disponível para confirmar que a massa de contaminantes está estabilizada, será necessário modelar o destino dos contaminantes para mostrar que é improvável que ocorra migração. A monitorização do desempenho é uma parte integrante de qualquer processo de ANM (USEPA, 1994). O sistema de monitorização deve ser adaptado às condições do local para permitir a detecção de quaisquer alterações nos pressupostos usados para seleccionar a ANM. Devem ser escolhidos parâmetros fundamentais como produtos de degradação ou um aumento na concentração alvo que pode indicar mobilização, com a frequência adequada. A frequência da recolha da amostra está relacionada com as incertezas intrínsecas do modelo conceptual do sítio contaminado e das consequências de eventual fracasso. Como medida de precaução, deve ser, previamente, aprovado um plano de contingência local de reparação que será implementado se a monitorização indicar que não está a cumprir as metas delineadas para o projecto.

A ANM apresenta como vantagens (USEPA, 1994; por Silva, 2008):

- Como com qualquer processo *in-situ*, a produção de menores volumes de resíduos resultantes do tratamento de contaminantes, e redução do risco de exposição humana aos solos contaminados;
- São necessários menos processos invasivos;
- Possibilidade de aplicação na totalidade ou parcialmente a um dado local, dependendo das condições do local e os objectivos de limpeza;
- Pode ser aplicado em conjunto com outras medidas de remediação;
- Menores custos de remediação comparativamente aos métodos de remediação activa.

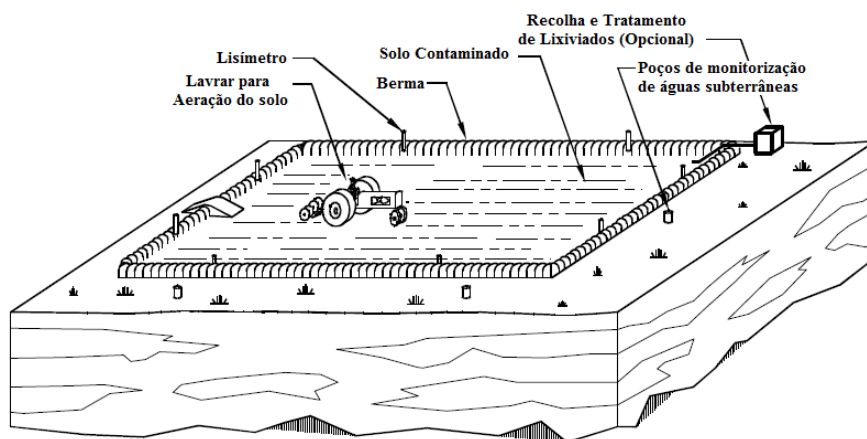
A ANM apresenta como desvantagens (USEPA, 1994; Silva, 2008):

- São necessários prazos mais longos para alcançar os objectivos de remediação, em comparação com remediação activa;
- A caracterização do sítio contaminado pode ser mais complexo e oneroso;
- A toxicidade dos compostos químicos transformados pode ser superior às dos compostos químicos originais;
- É necessário acompanhamento a longo prazo;

- A Hidrologia e a Geoquímica passíveis de atenuação natural podem alterar-se ao longo do tempo e podem surgir alterações na mobilidade de contaminantes previamente estabelecidas, afectando a eficácia de reparação.

Landfarming

Landfarming, é uma tecnologia de remediação à superfície do solo que reduz as concentrações dos constituintes do petróleo através de biodegradação. Esta tecnologia envolve geralmente a escavação e propagação de solos contaminados numa camada fina sobre a superfície do solo e actividade microbiana serve de estimulante aeróbio dentro dos solos através de arejamento e/ou adição de sais minerais, nutrientes e humidade. Os resultados são melhorados através da actividade microbiana na degradação de componentes de produtos de petróleo adsorvidos através da respiração microbiana. Se os solos contaminados se encontrarem à superfície (menos de 3 metros de profundidade), pode ser possível estimular eficazmente a actividade microbiana sem escavação do solo. Se os solos estão contaminados com produtos derivados a mais de 5 metros de profundidade, os solos devem ser escavados e reaplicados sobre a superfície do solo (EPA, 1994).



Operação típica de landfarming
(Fonte: USEPA, 1994)

Este método tem-se mostrado eficaz na redução das concentrações de quase todos os componentes de produtos petrolíferos tipicamente encontrados em tanques de armazenamento subterrâneo. Produtos mais voláteis do petróleo (por exemplo, gasolina) tendem a ser removidos por evaporação durante o processo de arejamento, através da lavração ou aração e, em menor, extensão, degradadas pela respiração microbiana. Pode ser necessário controlar as emissões de compostos orgânicos voláteis, controlo este que envolve a captura dos vapores antes de serem emitidos para a atmosfera, passando-os através de um processo de tratamento adequado e, em

seguida de direccionados para a atmosfera. Os produtos de gama média de hidrocarbonetos (por exemplo, óleo diesel, querosene) contêm percentagens mais baixas de constituintes mais voláteis do que a gasolina. A biodegradação desses produtos petrolíferos é mais significativa do que a evaporação. Os produtos mais pesados (menos voláteis) de petróleo (por exemplo, óleo de aquecimento, óleos lubrificantes) não evaporam durante o processo de arejamento; o mecanismo dominante que quebra esses produtos petrolíferos é a biodegradação. No entanto, os constituintes de maior peso molecular e constituintes de menor grau (diesel, querosene) requerem um período de tempo maior para se degradarem quando comparados com a gasolina. De seguida encontra-se um resumo das vantagens e desvantagens deste método de remediação, segundo USEPA (1994):

Vantagens:

- Simples de realizar e implementar;
- Períodos de tratamento pequenos, normalmente 6 meses a 2 anos.
- Custo competitivo;
- Eficaz em compostos orgânicos com taxas de biodegradação lentas.

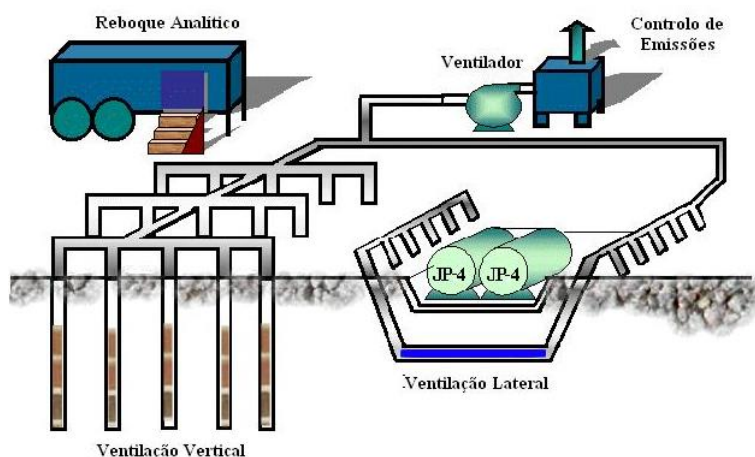
Desvantagens:

- Redução da concentração > 95% e concentrações de constituintes < 0.1 ppm são difíceis de tratar;
- Pode não ser eficaz em constituintes de elevada concentração (> 50,000 ppm de TPH);
- Presença significativa de concentrações de metais pesados (< 2,500 ppm) podem ser inibidores de crescimento de microbianos;
- Constituintes voláteis tendem a evaporar mais do que em tratamento por biodegradação;
- A poeira e o vapor gerados durante o processo de aeração podem comprometer a qualidade do ar.

A biorremediação é uma tecnologia tipicamente usada como um passo secundário de afinação após a aplicação de remediações mecânicas convencionais de remoção da fase livre de hidrocarbonetos. No entanto, muitos estudos demonstraram que a biorremediação também pode ser utilizada como abordagem primária, em especial para a remediação de zonas sensíveis, onde não são exequíveis técnicas que envolvam remediações mecânicas convencionais e/ou em contaminações com reduzidas concentrações de hidrocarbonetos (Silva, 2008).

Bioventilação

A Bioventilação envolve a injeção de gás para o subsolo para aumentar a biodegradação de um contaminante. O gás pode manter-se abaixo da superfície de forma aeróbia ou anaeróbia, ou pode fornecer um substrato que permita que ocorra degradação cometabólica (USEPA, 2006).



Sistema típico de Bioventilação
(Fonte: adaptado de <http://www.frtr.gov/>)

A Bioventilação Aeróbica tem um histórico sólido no tratamento de contaminantes aerobicamente degradáveis, como os combustíveis. Envolve o fornecimento de oxigénio para solos contaminados não saturados com baixas concentrações de oxigénio com o objectivo de facilitar a biodegradação microbiana aeróbia. Fornecendo oxigénio, os micróbios oxidam os contaminantes para obter energia e carbono para o seu crescimento. O oxigénio é normalmente introduzido por poços de injeção que empurram o ar para o subsolo. Normalmente é operado de modo a injectar ar para aliviar baixos níveis de oxigénio encontrados no subsolo. O sistema de injeção deve ser projectado considerando a permeabilidade do solo, difusão do gás contaminante e distribuição dos factores ambientais como o pH, temperatura, etc. (USEPA, 2006).

A extracção de gases necessita de tratamento, visto que os compostos voláteis podem ser removidos do solo. Nos casos de locais remotos, sem acesso a energia eléctrica, são usados sistemas de libertação passiva. Estes utilizam válvulas de sentido único e provoca variações na pressão barométrica para fornecer ar ao solo, mas com tempos de tratamento mais prolongados dependendo das quantidades de ar fornecidas ao solo (USEPA, 2006; AFCEETTD, 1996).

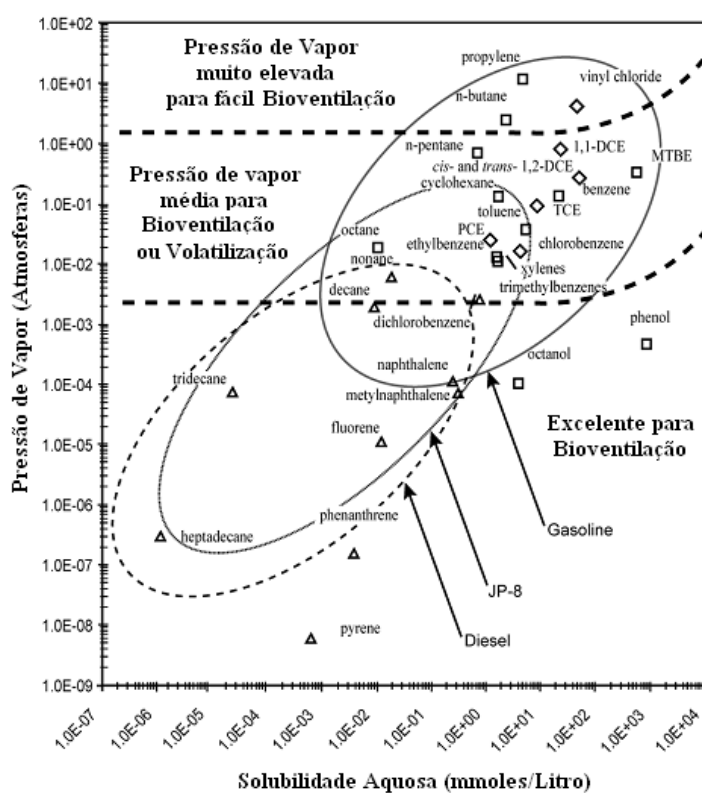
Em comparação à extracção de vapor do solo, todos os sistemas de Bioventilação utilizam menores taxas de fluxo de ar, fornecendo apenas a quantidade de oxigénio necessária para

aumentar a remoção. Se o processo for bem efectuado, os baixos caudais de injeção de ar não permitem a libertação dos contaminantes voláteis para a atmosfera (USEPA, 2006).

Para determinar se este processo é o mais apropriado para um local contaminado, devem ser avaliados os dados do local e se necessário recolher dados adicionais.

Esta tecnologia em si não é suficientemente eficaz para remediar locais com grandes quantidades de contaminante. Se existirem níveis baixos de oxigénio (< 5%) é um bom indicador de que as bactérias existentes são capazes de degradar os contaminantes em causa, visto que o gás dos solos não contaminados, normalmente, apresenta concentrações de oxigénio semelhantes ao ar ambiente (USEPA, 2006).

Na figura seguinte apresentam-se os raios de acção para a Bioventilação consoante os vários tipos de contaminantes (USEPA, 2006).



Receptividade dos contaminantes às tecnologias Bioventilação (aeróbio, anaeróbio, e co-metabólico)

(Fonte: adaptado de EPA, 1995, citado por USEPA, 2006)

A tecnologia de Bioventilação Aeróbica é uma tecnologia útil numa variedade de condições, mas como limitações apresenta a incapacidade de fornecer oxigénio a solo de baixa permeabilidade e em solos com teores de humidade elevados tem dificuldades em reduzir o gás do solo devido à baixa permeabilidade (USEPA, 2006).

É um processo relativamente barato, mas que demora alguns anos a descontaminar solos contaminados, dependendo das concentrações dos contaminantes e das taxas específicas de remoção do local. Para sítios contaminados com hidrocarbonetos, sendo um contaminante do

peso molecular elevado, é necessário mais tempo para a remediação do solo. Para limpezas mais rápidas não se deve recorrer a esta tecnologia (USEPA, 2006).

A Bioventilação Anaeróbica é um mecanismo biológico, tipicamente marcado pela remoção sequencial de íons de cloro a partir de uma molécula, no qual os micróbios apresentam um ganho de energia. Em alguns casos, os microrganismos ganham energia e carbono enquanto degradam os contaminantes, processo ao qual se chama cometabolismo. Esta tecnologia pode envolver tanto a decloração redutiva anaeróbica e o cometabolismo anaeróbico para destruir os contaminantes alvo (USEPA, 2006).

Esta tecnologia utiliza o mesmo tipo de sistema de entrega de gás como no processo bioventilação aeróbia, mas em vez de ser injectado ar é injectado nitrogénio, hidrogénio e dióxido de carbono. O azoto desloca o oxigénio do solo, e os gases que fornecem electrões (hidrogénio e dióxido de carbono) facilitam a deslocação microbiana. Poderão ser produzidos compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis durante este processo visto que não se degradam de forma anaeróbica. Os compostos voláteis podem ser aerobicamente degradados no solo circundante da zona de tratamento, enquanto que os compostos semi-voláteis podem ser tratados de forma anaeróbica com Bioventilação Aeróbica. Já que ambas as tecnologias partilham dos mesmos sistemas de injeção basta alterar, através de um comutador, para o gás desejado (USEPA, 2006).

Esta é uma tecnologia emergente que pode ser útil no tratamento de compostos altamente clorados, pesticidas, entre outros. Devido á limitada experiência com esta tecnologia, são recomendados testes laboratoriais e demonstrações no campo para a sua utilização na remediação de sítios contaminados (USEPA, 2006).

Tal como outras tecnologias de Bioventilação, a capacidade de entregar os gases debaixo da superfície é importante. Em solos com altos teores de humidade ou baixa permeabilidade necessitam de maiores cuidados no desenvolvimento dos processos de remediação no que respeita aos níveis de nitrogénio, hidrogénio e dióxido de carbono. Analogamente à tecnologia anterior, leva alguns anos para limpar um sítio contaminado dependendo das características do local e das concentrações de contaminantes (USEPA, 2006).

A Bioventilação Cometabolica envolve injectar ar para dentro do solo com o gás adequado para promover reacções cometabólicas com o composto alvo. Como acontece com o cometabolismo anaeróbio, alguns microrganismos degradam os contaminantes fortuitamente, enquanto outros compostos oxidantes para a energia e carbono. Os organismos geralmente não obtêm qualquer benefício na degradação do contaminante. Os gases utilizados podem incluir metano, etano, propano, butano e pentano. O sistema de injeção é semelhante a outras tecnologias de Bioventilação e apresenta as mesmas limitações. As experiências com este tipo de tecnologia são limitadas como para a tecnologia de Bioventilação Anaeróbica (USEPA, 2006).

De seguida apresentam-se as principais vantagens da Bioventilação (USEPA, 1994; Silva, 2008):

- Utilização de equipamentos de instalação simples;
- Processo que introduz uma ligeira perturbação no local, podendo ser útil para locais inacessíveis;
- Períodos de tratamento relativamente curtos, entre seis a dois anos, em condições óptimas;
- Facilmente compatível com outras tecnologias (por exemplo: “*Air sparging*” que é utilizada para o tratamento de águas subterrâneas contaminadas com hidrocarbonetos através da injeção de ar);
- Pode não implicar custos de tratamento de COVs.

Os factores limitadores à aplicabilidade deste processo prendem-se, essencialmente, com (USEPA, 1994; Silva, 2008):

- As concentrações elevadas dos contaminantes no solo podem inicialmente ser tóxicas para os microrganismos;
- Não aplicável em certas condições (exemplo: solos pouco permeáveis, elevado teor em argilas, delimitação insuficiente de condições subsuperficiais);
- Nem sempre consegue atingir níveis de remediação muito baixos;
- Apenas é eficaz em zonas não saturadas;
- Poderá ser necessária uma licença ou autorização para a injeção de nutrientes, se aplicável, o que pode implicar um atraso no início da aplicação do processo e algumas condicionantes.

A tecnologia de Bioventilação permite taxas médias de biodegradação de 120\0mg/kg/ano, que vão diminuindo ao longo do tempo devido à fraca disponibilidade de hidrocarbonetos (AFCEETTD, 1996; Gavaskar *et al.*, 2007). Considerando um solo homogéneo, neste caso areias, requer pouco tempo de actuação devido à elevada permeabilidade, conseguida através de uma boa ventilação sobre a contaminação. No entanto os hidrocarbonetos de cadeias longas (F2, F3 e F4) apresentam elevadas dificuldades de bioventilação. Caso não se consigam tratar os vapores resultantes dos hidrocarbonetos extraídos, irão ocorrer problemas relacionados com odores, para as populações mais próximas. Quanto à sua aplicabilidade, é desfavorável tecnicamente, mas é favorável logisticamente, sendo necessários poucos requisitos de operação e manutenção, mas é relativamente dispendioso (Silva, 2008; AFCEETTD, 1996).

Fitorremediação

A Fitorremediação utiliza plantas para extrair, degradar, conter ou imobilizar os contaminantes no solo, águas subterrâneas e outros meios contaminados. Os mecanismos de fitorremediação utilizados para tratar solos contaminados *in-situ* são a Fitoextração, “Rhizodegradation”, Fitovolatilização e Fitoestabilização.

A Fitorremediação é indicada para tratar grandes áreas de contaminação superficial, porque os níveis elevados de contaminantes podem ser tóxicos para as plantas e inibir o seu crescimento. A Fitorremediação é melhor aplicada em níveis baixos ou moderados de contaminação, e pode ser usada com outros métodos de tratamento, ou utiliza-se na fase final da remediação. Esta pode tratar solos contaminados com metais, compostos orgânicos voláteis, hidrocarbonetos aromáticos (PAHs), hidrocarbonetos de petróleo, radionuclídeos, etc, embora nem todos os mecanismos sejam aplicáveis a todos os contaminantes (USEPA, 2006).

Esta tecnologia, normalmente, leva mais tempo para tratar um local dos que as outras, mas é solução menos cara comparativamente à escavação e tratamento de grandes volumes de solo *ex-situ* (USEPA, 2006).

Como limitação, a profundidade do tratamento da contaminação tem que estar dentro de uma gama que respeite o tamanho atingido pela raiz da planta, concentrando-se tipicamente até aos 25 cm abaixo da superfície, com algumas excepções, por exemplo Álamo híbridas, que pode atingir cerca de 4,5 metros (USEPA, 2006).

Os contaminantes devem estar em contacto com a zona atingida pela raiz, preferivelmente quanto mais densa for a massa de raízes melhor o contacto com os contaminantes. Visto que o tratamento passa por esse contacto, a taxa de crescimento das raízes acaba por ser uma limitação a esta tecnologia. Taxas de crescimento mais lentas aumentam o tempo necessário para tratar um sítio contaminado, estando, normalmente inactivo nos meses de Inverno em que as plantas se encontram em período de dormência (USEPA, 2006).

Outra limitação é a possível bioconcentração de contaminantes na cadeia alimentar. Vários mecanismos da fitorremediação passam por incorporar o contaminante dentro da planta ou segurando-o dentro da zona da raiz. A vegetação contaminada e a zona da raiz da planta podem afectar os animais herbívoros e organismos existentes no solo. Mas a maioria das plantas não acumulam níveis significativos de contaminantes orgânicos, assim a bioconcentração é menos uma preocupação (USEPA, 2006).

Convém referir, que a transferência indesejada de contaminantes do solo para outros meios de comunicação, tais como a volatilização de composto orgânicos para a atmosfera através da absorção pelas plantas e transpiração, não ocorrem ou essa transferência resulta na destruição dos contaminantes. Nos últimos anos, a Fitorremediação tem sido aplicada em larga escala (EPA, 2006).

A Fitoextração envolve a absorção de contaminantes pelas raízes das plantas, com subsequente acumulação no tecido da planta, exigindo que a planta, eventualmente, tenha que ser colhida. Este mecanismo é tipicamente utilizado para tratar contaminantes inorgânicos, por exemplo metais. Os contaminantes orgânicos são mais propensos a serem transformados do que acumulados, no tecido da planta (USEPA, 2006).

A “Rhizodegradation” é basicamente a “biorremediação da planta assistida”, onde a actividade microbiana na zona da raiz é melhorada, aumentando a decomposição de contaminantes orgânicos (tais como hidrocarbonetos de petróleo, PAHs, pesticidas, BTEX, solventes clorados, etc) no solo. O termo “Rhizo” vem de “rizosfera”, que diz respeito à zona do solo influenciada pelas raízes das plantas, zona que se estende 1 mm a partir de cada raiz (USEPA, 2006).

A presença das raízes de plantas aumenta o nível de oxigénio no solo e modera a sua humidade, tornando as condições mais favoráveis para a biorremediação. A biorremediação é reforçada pela produção de açúcares, aminoácidos, entre outros compostos, que podem estimular o crescimento da população e a actividade microbiana nativa (USEPA, 2006).

A vantagem da técnica “Rhizodegradation” é a quebra real de contaminantes comparativamente à mudança de local, não sendo necessário efectuar a colheita. Tem muito sucesso na remediação em sítios específicos. Em relação aos hidrocarbonetos de petróleo, esta técnica demonstra problemas na sua degradação (USEPA, 2006).

À semelhança da Fitoextração, a Fitodegradação envolve a absorção de contaminantes, porém, estes são posteriormente divididos através de processos metabólicos na planta. Compreende, também, a repartição dos contaminantes presentes no solo através dos defeitos de enzimas e outros compostos produzidos pelos tecidos vegetais (excepto as raízes). Esta tecnologia é aplicável a contaminantes orgânicos. A sua absorção é afectada pela hidrofobicidade, polaridade e solubilidade (USEPA, 2006).

A Fitovolatilização corresponde à absorção de um contaminante numa planta e a sua subsequente transpiração para a atmosfera, ou a transformação ou a degradação do contaminante para a atmosfera. A “*Phytovolatilization*” é mais aplicada em águas subterrâneas, mas também pode ser aplicada em contaminantes situados em solos solúveis. A vantagem desta tecnologia é criar um produto menos tóxico que depois é transpirado, mas em alguns casos apresenta a desvantagem de produzir produtos ainda mais tóxicos a partir da degradação de alguns contaminantes, por exemplo vinilo cloreto. Esta possibilidade tem de ser avaliada com base no sítio específico da contaminação, mas a medição da transpiração dos compostos pode ser difícil. Uma vez na atmosfera, através da luz solar, estes compostos químicos são mais facilmente degradados (fotodegradação) do que pela planta (fitodegradação) (USEPA, 2006).

A Fitoestabilização é um mecanismo que imobiliza contaminantes, principalmente metais, na zona radicular, limitando a sua migração. Os contaminantes são imobilizados por adsorção de

metais para as raízes das plantas, precipitação de iões metálicos (por exemplo, devido a uma alteração de pH), formação de complexos de metais, ou mudança para um estado menos tóxico redox. A fitoestabilização pode ocorrer quando as plantas alteram a química e actividade microbiana do solo (por exemplo, através da produção de dióxido de carbono), afectando o destino e o transporte dos metais no solo. Esta também engloba a utilização de plantas para evitar a migração de contaminantes do solo provocados pelo vento, erosão, lixiviação ou dispersão do solo. Esta não requer a remoção nem eliminação das plantas já que os contaminantes ficam retidos no solo. O sistema de fitoestabilização tem que ser avaliado, no entanto, tem que garantir que a mudança de local dos contaminantes para as plantas não ocorra. Desde que os contaminantes permaneçam na zona da raiz, a saúde das plantas deve ser mantida para evitar uma futura fuga dos contaminantes quando as plantas morram ou sejam destruídas. Como medidas de manutenção devem ser adicionados fertilizantes ou efectuar alterações ao solo.

Tecnologias de tratamento Térmico

Existem 5 tecnologias de tratamento térmico *in-situ*, nomeadamente:

- Aquecimento por resistência eléctrica;
- Injecção e extracção de vapor;
- Aquecimento condutivo;
- Aquecimento por radiofrequência;
- Vitrificação *in-situ*.

À excepção da vitrificação, todas as tecnologias mencionadas contam com a adição de calor para o solo de forma a aumentar a eficiência da remoção de contaminantes voláteis e semi-voláteis. A extracção do vapor é uma parte integrante destes sistemas de reparação com o objectivo de assegurar a remoção e tratar os contaminantes mobilizados. Também é efectuada a extracção de líquido durante a injecção de vapor, e por vezes com outras tecnologias térmicas quando as taxas de fluxo de águas subterrâneas sejam elevadas e/ou quando o contaminante recuperado é semi-volátil (USEPA, 2006).

A vitrificação *in-situ* é a única das tecnologias térmicas em que as temperaturas térmicas servem para vitrificar o solo. O vidro estável que é criado por vitrificação vai imobilizar quaisquer contaminantes não voláteis que estejam presentes, incluindo metais e materiais radioactivos. A vaporização é o principal mecanismo utilizado por estas tecnologias destinada a melhorar a recuperação de compostos orgânicos voláteis. Pressões de vapor sobre os compostos orgânicos aumentam exponencialmente com a temperatura, causando redistribuição significativa para a fase de vapor à medida que a subsuperfície é aquecida. Quando um NPAL está presente,

a pressão de vapor combinada do NAPL e da água determinam o ponto de ebulição, e co-distilação dos dois ocorre a temperaturas inferiores ao ponto de ebulição da água. Assim, com o aumento da temperatura da subsuperfície acima do ponto de ebulição permite que os NAPL sejam removidos. O seu aquecimento contínuo vai permitir recuperar os contaminantes das fases dissolvida e adsorvida. O aumento da temperatura também permite diminuir a viscosidade, aumentar a solubilidade e diminuir a adsorção, onde todos auxiliam na recuperação de compostos orgânicos voláteis e SCOVs (USEPA, 2006).

Este tipo de tecnologias apresenta como limitações (FRTR):

- A existência de detritos ou objectos de grandes dimensões enterrados no solo podem causar dificuldades no aquecimento;
- O desempenho na extracção de contaminantes está dependente da temperatura máxima atingida pelo processo adoptado;
- Solo com elevado teor de humidade tem uma permeabilidade reduzida ao ar, impedindo a operação de extracção de vapor termicamente melhorada exigindo mais energia para produzir vácuo e aumento da temperatura;
- Solos com permeabilidades altamente variáveis pode resultar na entrega desigual no fluxo de gás para áreas contaminadas;
- O solo com alto teor em matéria orgânica tem uma capacidade de adsorção elevada de compostos orgânicos voláteis, o que resulta em taxas de remoção reduzidas;
- Emissões para o ar podem precisar de ser reguladas para eliminar possíveis danos para o ser humano e para o ambiente. O tratamento do ar irá aumentar os custos do projecto;
- Líquidos residuais e carvão activo podem necessitar de tratamento adicional.

Os vapores aquecidos são capturados e não permitem que exista mobilização dos contaminantes para fora da área de tratamento. Ao contrário das restantes técnicas, esta apresenta custos altamente competitivos, não apresentando despesas ao nível do transporte e despesas com a eliminação ou recolocação em aterros sanitários. Não tem custos a longo prazo, reduz os custos totais do projecto e diminui o prazo para descontaminar os solos. Esta técnica retira as responsabilidades do proprietário do terreno restaurar o valor ambiental do terreno. O impacto nas populações locais é bastante reduzido, já que estas técnicas são “limpas” e silenciosas, não envolvendo camiões pesados e tráfego associados normalmente a projectos de escavação. Pode tratar todos os contaminantes orgânicos e sob edifícios ou infra-estruturas. O período normal para este tipo de projectos, dependendo da área e volume a tratar, ronda os 12 meses (<http://www.terratherm.com>).

Existem diferenças na performance para os vários tipos de Tratamento Térmico, sendo necessária uma análise detalhada para cada tipo de tecnologia. No entanto, um sistema típico consegue remediar cerca 18.000 toneladas em 9 meses (<http://www.frtr.gov>).

As técnicas de Tratamento Térmico oferecem soluções robustas com resultados altamente previsíveis permitindo:

- Uma avaliação constante do solo ao longo do processo de tratamento;
- Capaz de alcançar uma eficácia de 100% nas áreas de tratamento;
- Mesmo para padrões rigorosos, é capaz de alcançar as metas conforme planeado;
- Captura de forma eficaz os vapores e impede a mobilização.

Aquecimento por resistência eléctrica

O aquecimento por resistência eléctrica envolve a passagem de corrente eléctrica através da humidade do solo entre uma matriz de eléctrodos. Como a corrente flui através da humidade existente nos poros do solo, a resistência do solo produz calor. Inicialmente, o aquecimento por resistência eléctrica, destinava-se para reparação utilizando seis fases de electricidade e conjuntos de eléctrodos hexagonais, no entanto, a expansão de uma matriz de seis fases hexagonais pode resultar na criação de pontos frios e quentes dentro da área alvo do solo. Geralmente, são mais utilizadas matrizes de eléctrodos trifásicas e triangulares, para áreas não homogêneas de grande escala de tratamento (USEPA, 2006).

Os eléctrodos podem ser vistos como poços que estão equipados para fornecer energia eléctrica a profundidades desejadas e também actuar na recuperação de vapor de poços. Quando as taxas de fluxo de águas são elevadas e/ou um NAPL semi-volátil tenha que ser recuperado, os líquidos também podem ser extraídos (USEPA, 2006). Podem ser instalados eléctrodos usando sondas de perfuração convencionais. A instalação também pode ser feita usando técnicas de perfuração horizontal ou angular.

Se o sistema for implantado apenas na zona vadosa, a água deve ser acondicionada com eléctrodos para manter o teor de humidade e, assim, o fluxo de humidade (USEPA, 1994). O espaçamento horizontal entre os eléctrodos é geralmente entre o 4 e os 7 metros (EPA, 2006). A compensação na distância está entre o custo de instalação de mais eléctrodos e o aquecimento rápido do solo ou a instalação de menos eléctrodos mas um tempo de aquecimento mais longo. O tipo de solo mais condutivo e mais rapidamente aquecido é a argila. Podem ser geradas temperaturas superiores a 100° C, temperaturas onde existe produção de vapor de extracção, o que é especialmente benéfico para sítios com argilas e siltes com difusão limitada de contaminantes. A volatilização e remoção de vapor pela extracção de vapor são os tipos de tecnologias mais utilizados para a remoção de contaminantes (USEPA, 2006). Solos com

elevados teores de carbono orgânico irão atrasar ou impedir a recuperação de alguns contaminantes orgânicos.

Injecção e extracção de vapor

Esta técnica envolve a injeção de vapor em poços de injeção e a recuperação das águas subterrâneas estagnadas, de contaminantes e vapor recolhido nos poços de recuperação. Quando o vapor é injectado no solo, observa-se o seu calor latente de vaporização. À medida que o vapor perde calor, condensasse sob a fase de água quente que se move radialmente para o solo deslocando ar e água na sua frente. Com a continuação de entrada de vapor, eventualmente, faz com que o solo perto do poço atinja as mesmas temperaturas do vapor, criando uma frente (ar/água) que se propaga pelo poço, à temperatura ambiente. A água por sua vez é empurrada para fora pela pressão do vapor. O movimento da água à temperatura ambiente pode deslocar os NAPLs, um processo que é auxiliado pela redução da viscosidade quando a água quente entra em contacto com o NAPL. A chegada da fase vapor ajuda na vaporização dos restantes compostos (USEPA, 2006).

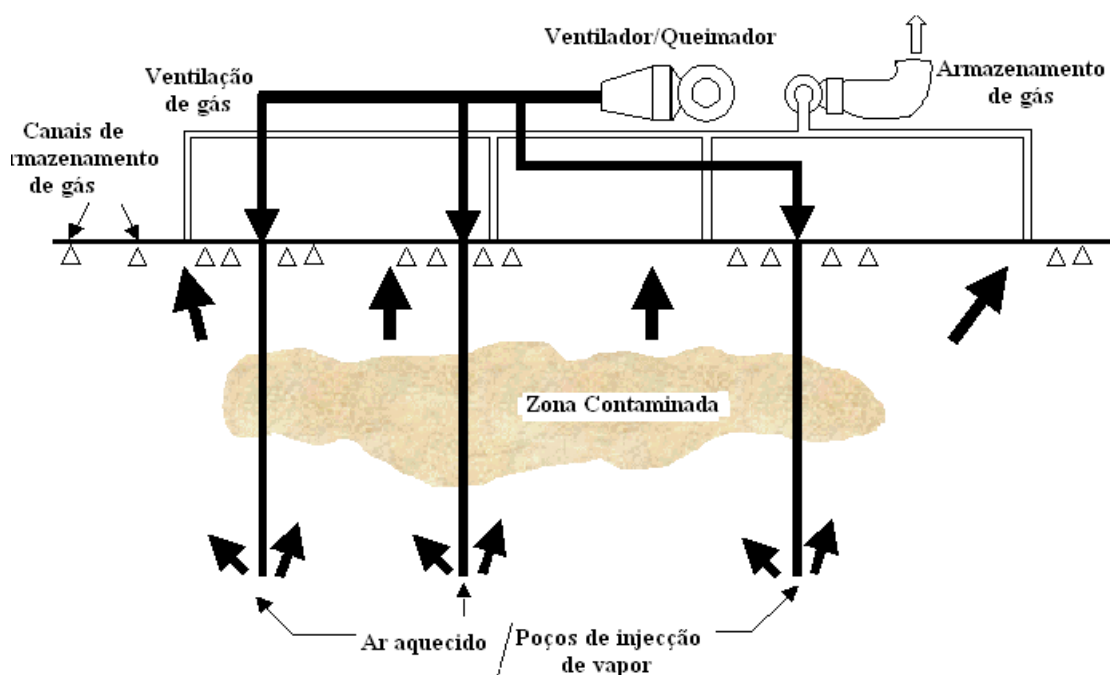
A chegada da fase vapor dá origem à vaporização de compostos restantes como a saturação residual ou adsorvida para o solo. Estes vapores transportados para o bordo de ataque da zona de vapor onde se condensam, formam um banco de contaminantes condensado. O banco condensado tem tendência para se afundar, sendo importante a concepção do sistema que assegure a sua remoção (USEPA, 2006).

Aquecimento condutivo

Esta tecnologia usa uma matriz de poços verticais de aquecimento/vácuo ou, quando a área de tratamento está dentro de um raio de 15 cm da superfície do solo, são utilizados cobertores aquecidos à superfície. Embora seja possível implantar em todos os poços um modo aquecedor/vácuo, a implementação típica consiste apenas em 6 poços de aquecimento de forma hexagonal com um poço de aquecimento por vácuo ocupando o centro de cada hexágono. Os poços podem ser instalados usando técnicas de perfuração convencionais ou “*Direct Push*”. Os poços aquecidos são constituídos por tubos de aço com a base selada. Uma unidade de aquecimento resistivo é colocada no fundo sendo-lhe fornecida energia. O elemento de aquecimento trabalha, normalmente, com temperaturas na ordem dos 540° a 815°C (USEPA, 2006). O tubo de aço é aquecido pela energia radiante e o solo circundante pela condutividade térmica. O poço de vácuo contém um tubo de aço onde os componentes de aquecimento são os mesmos, mas este é maior para que possa ser colocado o sistema de vácuo. O calor propaga-se

de forma cilíndrica do poço para o exterior. O aquecimento é feito da mesma forma para todas as texturas secas do solo. O solo mais quente (590°C) está imediatamente na proximidade dos poços, enquanto que o solo está mais fresco no ponto médio entre poços. Quando o vácuo é aplicado ao centro do poço, os compostos orgânicos voláteis são puxados através dos solos a alta temperatura, onde alguns dos contaminantes são degradados (USEPA, 2006). Os vapores extraídos são transportados para a superfície para tratamento.

O espaçamento é escolhido com base no tipo de contaminantes e da profundidade, do teor do solo, da temperatura mínima necessária entre os poços e o tempo necessário para atingir essa temperatura (EPA, 2004). Os compostos orgânicos semi-voláteis, incluindo componentes de alta ebulição, como PAHs, geralmente necessitam da temperatura do solo a 325°C para remoção adequada, enquanto os COVs requerem normalmente 100°C (USEPA, 2006).



Sistema Típico de Aquecimento/ Injeção de ar (vácuo)
(Fonte: FRTR)

Aquecimento por radiofrequência

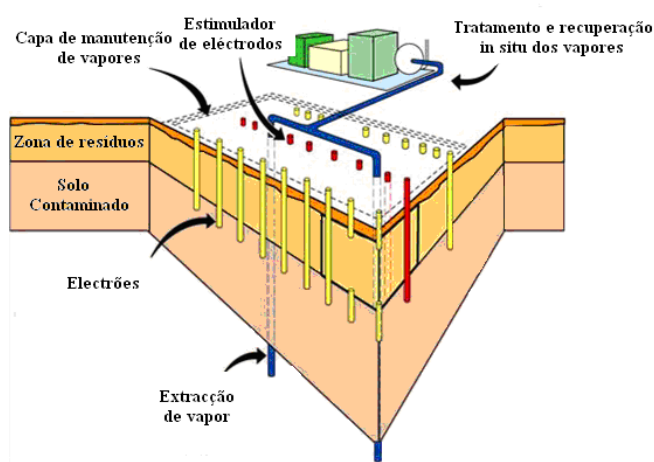
Esta técnica usa um campo eléctrico de alta-frequência para aquecimento *in-situ* dos solos. A técnica depende da presença de materiais com cargas eléctricas distribuídos heterogeneamente. A aplicação de um campo eléctrico produz movimento “polar” das moléculas, e esta vibração gera calor mecânico. A propagação de frequências de rádio (por exemplo 6,78MHz, 13,56MHz, 27,12MHz e 40,68MHz) em conjunto com sete frequências mais elevadas aumentam a taxa de aquecimento, mas reduzem a profundidade de penetração (USEPA, 2006).

Um sistema de aquecimento por radiofrequência consiste em (USEPA, 2006):

- Uma fonte de alimentação trifásica;
- Uma fonte de radiofrequência com um oscilador que gera uma corrente de baixa potência na frequência de rádio desejada, vários amplificadores de série que aumentam a resistência do oscilador de corrente, e um amplificador final que proporciona corrente no ponto de output;
- Um aplicador composto por eléctrodos ou antenas;
- Blindagem metálica sobre área de tratamento.
- Colecta de vapor e sistema de tratamento (USEPA, 2006).

Dependendo do fornecedor, é aplicada uma linha ou linhas no solo para a profundidade da zona de tratamento. Os eléctrodos podem ser colocados com equipamentos de perfuração convencional ou “*Direct Push*”. Em alguns modelos, os próprios eléctrodos são utilizados para recuperar o gás do solo e vapores quentes. Noutros modelos, os poços são colocados especificamente para extracção do vapor do solo evitando um aquecimento para além da zona de tratamento. O aquecimento é radioactivo e condutor, com o solo perto do aplicador de eléctrodos o aquecimento é mais rápido (a onda de frequência de rádio fica mais fraca quanto mais longe estiver o eléctrodo devido à absorção de energia) (USEPA, 2006).

Das frequências de oscilação aplicadas no campo electromagnético, a água normalmente adquire o maior momento de dipolo de qualquer um dos constituintes do solo antes da polaridade do campo inverter. À medida que baixa o teor de água, o aquecimento depende de outras características do solo com polaridade, ao contrário o solo torna-se um dissipador de calor (USEPA, 2006).

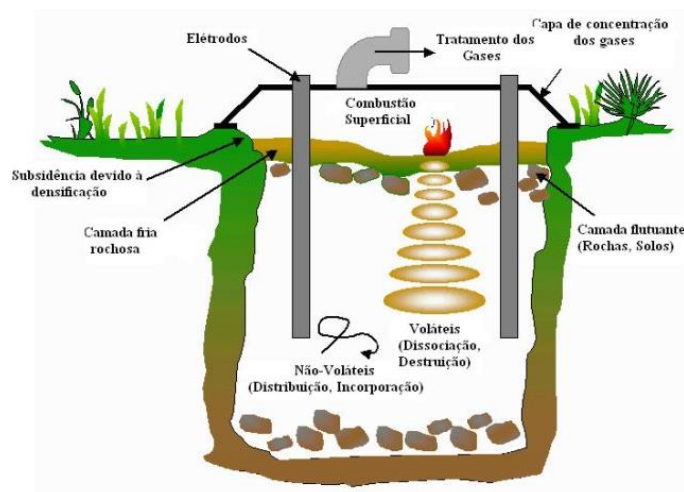


Aquecimento por Radiofrequência com eléctrodos
(Fonte: adaptado de USEPA, 2006)

Tanto o sistema de antenas como o de eléctrodos controlam a distribuição de calor no solo para assegurar temperaturas desejadas para toda a área de tratamento. Dependendo dos produtos químicos, este processo por atingir temperaturas superiores a 250°C (USEPA, 1997). Estas temperaturas permitem os tratamentos de COVs e SCOVs.

Vitrificação In situ.

Este é um processo de tratamento térmico que converte solo contaminado em vidro estável e sólidos cristalinos. Existem dois métodos para a produção de calor para a fusão do solo contaminado. O método tradicional passa pelo uso de eléctrodos e resistência eléctrica para vitrificar os materiais, mas mais recentemente tem-se utilizado a tecnologia de plasma de arco. No método de resistência eléctrica, de alta tensão é aplicada aos eléctrodos (4 no geral) colocados no solo. Habitualmente utiliza-se grafite colocada sobre a superfície do solo e a corrente eléctrica aquece o solo do topo até à profundidade da área de tratamento com temperaturas que rondam entre 1400 e 2000°C. Normalmente os tamanhos de fusão rondam entre 200 a 1200 toneladas, com uma taxa de processamento de 4 a 6 toneladas por hora (USEPA, 1995). A profundidade máxima de tratamento é de aproximadamente 20 metros numa única configuração. O processo depende da presença de metais alcalinos no material a ser tratado para assegurar um equilíbrio adequada entre a condutividade eléctrica e a temperatura de fusão. Teores elevados de metais alcalinos aumentam a condutividade para um ponto em que ocorrer aquecimento insuficiente. Se o teor de sílica do solo for suficientemente alto, a zona contaminada do solo pode ser convertida em vidro. O aquecimento vaporiza os contaminantes orgânicos. O tratamento requer um exaustor de vapor que retém gases residuais e canais que os levem para uma cadeia de tratamento que consiste num extintor para arrefecer os gases a temperaturas entre os 100 e os 400°C, e dependendo do que está a ser tratado pode ser utilizado purificador, carvão activado ou oxidante térmico (USEPA, 1997). Este processo pode destruir ou remover compostos orgânicos e inorgânicos imobilizando a maior em solo contaminado.



Típico sistema de vitrificação *in-situ*
(Fonte: FRTR)

Tecnologias ex-situ para tratamento de solos contaminados

Escavação e tratamento “Off-site”/deposição em aterro

O material contaminado é removido e transportado para que seja efectuado o tratamento fora do local contaminado ou colocado em aterro. Será necessária a implementação de alguns métodos de pré-tratamento do solo contaminado, com objectivo de cumprir as restrições do escoamento de terra. São criadas instalações de eliminação de material confinado (Confined disposal facilities - CDFs), cujo propósito é cercar a estrutura por diques e retenção de materiais dragados. Estas instalações podem possuir uma grande célula para descarte de material, e células adjacentes para retenção e decantação da água. É necessária intervenção ao nível das paredes dos diques através de revestimentos como cimento-bentonite ou argila, podendo ainda utilizar-se areia, parte do solo extraído (não contaminado) e sedimentos.



Diagrama típico escavação de solo contaminado
(Fonte: FRTR)

A localização e concepção das CDFs são dois aspectos a considerar nas instalações. A localização terá que satisfazer os aspectos físicos (tamanho, proximidade de uma via navegável),

a concepção ou construção (geologia/hidrologia), e o uso actual da área, valor ambiental, e consequências ambientais. O principal objectivo de um projecto é a minimização da perda de contaminantes. São utilizados tampões que se traduzem na forma mais eficaz de minimizar a perda de um contaminante em CDFs, mas a selecção de material de revestimento adequado é também um controlo importante sobre as CDFs. Por último, as instalações requerem monitorização contínua para garantir a integridade estrutural. A duração da operação e manutenção dura enquanto a vida das instalações se justificarem.

A escavação e o tratamento “*off-site*” é aplicável a toda a gama de grupos de contaminantes, sem grupo-alvo específico. Após a escavação o material é colocado “*off-site*” do local contaminado, num sítio presumivelmente mais seguro.

Este processo pode apresentar algumas limitações, tais como:

- Criação de emissões de contaminantes mais voláteis, pode apresentar um problema durante a escavação;
- A distância entre o sítio contaminado e o local de tratamento afecta o custo;
- O transporte de material contaminado através de áreas habitadas, poderá não ser bem visto pela comunidade;
- A escavação e o transporte podem dar origem à contaminação de águas superficiais, águas subterrâneas, volatilização para a atmosfera;
- As CDFs podem dar origem a cheiros insuportáveis, aparecimento de vectores propagadores de doenças.

Para a escavação e tratamento “*Off-site*” ou deposição em aterro das zonas mais afectadas (“*hot spots*”) as estimativas incluem a escavação/remoção, transporte e descarga num local pré-determinado. A escavação e tratamento “*Off-site*” é um processo relativamente simples, com resultados comprovados. Trata-se de um trabalho intensivo com pouco potencial para maior automatização. Os custos adicionais podem incluir a caracterização dos solos e tratamento para uso futuro do local. Quanto à sua aplicabilidade, trata-se da medida de tratamento de um local contaminado mais onerosa, mas em termos de eficácia, permite garantias absolutas, uma vez que é retirada a fonte de contaminação.

A taxa de escavação depende de alguns factores, nomeadamente o número de pás carregadoras e camiões operacionais. A escavação de 18.200 toneladas métricas (20.000 toneladas) de solo contaminado tipicamente exigiria cerca de 2 meses. O escoamento dos meios contaminados está dependente da disponibilidade de recipientes adequados para o transporte de resíduos perigosos para uma instalação de depósito.